Série

N° d'ordre :

66 241

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

par

Henri-Pierre GERVAIS

Première Thèse :

QUELQUES PROBLÈMES DE SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE

Deuxième Thèse : Propositions données par la Faculté

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES SULFONES

18 NOV. 1966

Soutenues le devant la Commission d'Examen

M. KIRRMANN, Président

M. MATHIEU
M. BERTHIER
M. OURISSON
} Examinateurs

THESES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES NATURELLES

par

Henri-Pierre GERVAIS

Première Thèse

QUELQUES PROBLEMES DE SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE

Deuxième Thèse : Propositions données par la Faculté

STRUCTURE ELECTRONIQUE DES SULFONES

Soutenues le devant la Commission d'Examen

M. KIRRMANN, Président
M. MATHIEU)
M. BERTHIER (Examinateurs
M. OURISSON)

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. ZAMANSKY

Professeurs

MM.	PRENANT	T Anatomie et histologie comparée.
	GRASSE	T Evolution des êtres organisés.
	PREVOST	T Chimie organique.
	WYART	T Minéralogie et cristallographie.
	TEISSIER	T Zoologie.
	AUGER	T Physique quantique et relativité.
	MONNIER	T Physiologie générale.
	PIVETEAU	T Paléontologie.
	ROCARD	T Physique E.N.S.
	CARTAN	T Mathématiques E.N.S.
	LAFFITTE	T Chimie générale.
	N...	T Géométrie supérieure.
	COULOMB	T Physique du globe.
Mlle	COUSIN	T Biologie animale S.P.C.N.
MM.	CHRÉTIEN	T Chimie minérale.
	BOCQUET	T Zoologie.
	KASTLER	T Physique E.N.S.
	EPHRUSSI	T Génétique.
	GAUTHERET	T Biologie végétale C.P.E.M.
	LUCAS R.	Recherches physiques.
	THOMAS A.	T Biologie cellulaire.
	MORAND	T Physique enseignement.
	SOLEILLET	T Physique C.P.E.M.
	FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides.
	DRACH	T Zoologie.
	QUENEY	T Météorologie et dynamique de l'atmosphère.
	GALLIEN	T Embryologie.
	EICHHORN	T Botanique.
	DE CUGNAC	T Biologie végétale S.P.C.N.
Mlle	CAUCHOIS	T Chimie physique.
MM.	THELLIER	T Physique du globe.
	PONCIN	T Mécanique générale.
	DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres.
	QUELET	T Chimie organique.
	CAGNIARD	T Géophysique appliquée.
	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire.
	CUVILLIER	T Micropaléontologie.
	JUNG	T Géologie.
	TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique.
	WIEMANN	T Chimie organique et structurale.
	VASSY	T Physique de l'atmosphère.
	DESTOUCHES	T Théorie physique.
	AMIEL	T Chimie générale.
	HOCART	T Minéralogie et cristallographie.
	MATHIEU J.-P.	T Physique optique.
	COUTEAUX	T Cytologie.
	CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie.
	FELDMANN	T Biologie végétale marine.
	JOST	T Physiologie comparée.
	FORTET	T Calcul des probabilités et physique mathématiques.
	SCHWARTZ	T Calcul différentiel et intégral.
	CHOUARD	T Physiologie végétale.
	MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique).
	BRELOT	T Analyse supérieure.
	NORMANT	T Synthèse organique.
	BENARD	T Chime appliquée.
	DUGUE	T Statistique mathématique.
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie.
	ULRICH	T Physiologie végétale appliquée.
	KIRRMANN	T Théories chimiques.
	CHADEFAUD	T Botanique.
Mlle	LE BRETON	T Physiologie de la nutrition.
MM.	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie.
	DEVILLERS	T Anatomie et histologie comparées.
	EHRESMANN	T Topologie algébrique.
	FRANÇON	T Physique S.P.C.N.
	GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique.
	DODEMENT	T Mathématiques M.G.P.
	PISOT	T Technique mathématique de la physique.
	ROCH	T Géologie.
	SCHATZMANN	T Astrophysique.
	TERMIER	T Géologie générale.
	ZAMANSKY	T Mathématiques générales.
	LENNUIER	T Physique M.G.P.
	ROUTHIER	T Géologie appliquée.
Mme	TONNELAT	T Physique théorique.
MM.	DIXMIER	T Mathématiques M.P.C.
	SOUCHAY	T Chimie générale.
	AIGRAIN	T Electrotechnique.
	BRUSSET	T Chimie systématique.
	LEVY	T Physique théorique des hautes énergies.
Mme	CHAIX	T Chimie biologique.
Mme	HUREL-PY	T Biologie végétale C.P.E.M.
MM.	PANNETIER	T Chimie générale I.
	BRUN	T Mécanique des fluides I.
Mme	DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation).
Mme	LELONG	T Mathématiques II E.N.S.
MM.	BELLAIR	T Géologie S.P.C.N.
	COTTE	T Physique électricité.
	DUBOIS J.-E.	T Chimie organique physique.
	LAMOTTE	T Zoologie E.N.S.
	OLMER	T Energétique générale.
	GAUTHIER	T Mécanique appliquée.
	BARCHEWITZ	T Chimie physique.
	BROSSEL	T Physique atomique.
	BUSER	T Physiologie comparée.
	CAMUS	T Physiologie végétale.
	CURIEN	T Minéralogie et cristallographie.
	POSSOMPES	T Zoologie.
	PULLMANN	T Chimie quantique.
	TEILLAC	T Physique nucléaire et radioactivité.
	VILLE	T Econométrie.
	WILLEMART	T Chimie C.P.E.M.
	FREYMANN	T Recherches physiques.
	ROLLET	T Chimie minérale.
Mlle	JOSIEN	T Chimie S.P.C.N.
MM.	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes.
	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides.
	LUCAS G.	T Géologie.
	ALLARD	T Chimie physique.
	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales.
	BRICARD	T Météorologie.

Mme	ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie.
MM.	JULIA	T Etude des molécules naturelles complexes.
	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements.
Mlle	QUINTIN	T Electrochimie.
MM.	MONOD	T Chimie du métabolisme.
	DE POSSEL	T Analyse numérique.
	CHARLOT	T Chimie analytique.
	CHATELET	T Chimie C.P.E.M.
	MATTLER	T Physique S.P.C.N.
	BOUISSIERES	T Radiochimie.
Mme	COUTURE	T Thermodynamique et mécanique physique.
MM.	FRANC	T Biologie animale C.P.E.M.
	SCHNELL	T Botanique tropicale.
	STOLKOWSKI	T Physiologie générale.
	ACHER	T Chimie biologique.
	BAUDOIN	T Biologie animale C.P.E.M.
	BEAUMONT	Biologie animale S.P.C.N.
	BLAMONT	Géophysique ionosphère.
	BOUREAU	T Botanique.
	CURIE D.	Physique M.G.P.
	DURAND-DELGA	T Géologie.
	HELLER	T Physiologie végétale.
	TORTRAT	T Calcul des probabilités.
	CAILLEUX	T Géologie S.P.C.N.
	MAGNAN	Physique électricité.
	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire.
Mlle	FOURCROY	Biologie végétale S.P.C.N.
Mme	CHOQUET-BRUHAT	Mécanique analytique et mécanique céleste.
Mlle	VEIL	T Physiologie générale.
MM.	LWOFF	T Microbiologie.
	SIESTRUNCK	T Mécanique physique et expérimentale.
	CABANNES	T Mécanique générale.
	CAIRE	T Géographie physique et géologie dynamique.
	COMOLET	Mécanique des fluides.
	DELLOUE	T Physique de l'exosphère.
	HOUILLON	Biologie animale C.P.E.M.
	OLIVIER	Anthropologie.
	SAMUEL	T Mathématiques (E.N.S. Jeunes filles).
	THIRY	T Mécanique céleste.
	ABELES	T Physique S.P.C.N.
	AMAT	T Thermodynamique.
	AUBOIN	T Géologie.
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire et radioactivité.
	BOUGIS	Biologie végétale marine (Villefranche-sur-Mer).
	RIGAUDY	T Chimie S.P.C.N.
	COLLONGUES	Chimie C.P.E.M.
	DUBERT	Biochimie.
	NOZIERES	Physique générale.
	CADIOT	Chimie organique.
	IVANOFF	Océanographie physique.
	FRANÇOIS	Zoologie.
	TALBOT	Génie chimique.
Mme	NOUGARÈDE	Botanique.
MM.	BRUHAT	T Mathématique M.P.C.
	FOURNET	Electricité générale.
	DEHEUVELS	T Mathématiques propédeutique.
	FURON	T Géologie S.P.C.N.
Mme	GANS	T Génétique.
MM.	GENEVES	Biologie végétale C.P.E.M.
	HUPE	T Pétrographie.
	HOLLANDE	T Biologie générale
	LIONS	T Analyse numérique.
	MAITTE	T Chimie organique.
	NICOLAS	Géologie appliquée.
	PANIGEL	Biologie générale.
	RAVIER	T Pétrographie.
	MOREL F.	T Physiologie comparée.
	ROSEAU	T Mécanique théorique des fluides.
	ROUBINE	Electronique E.S.E.
	SILBER	T Chimie C.P.E.M.
	UEBERSFELD	T Electronique.
	YVON	T Théories physiques.
	HERVÉ	T Mathématiques.
Mme	PECKER-WIMEL	T Astrophysique.
MM.	BALKANSKI	Physique M.P.C.
	LE CORRE	T Electricité.
	NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité.
	ECHALIER	Biologie animale C.P.E.M.
	BARRAUD	T Physique C.P.E.M.
	DARS	Géologie structurale et appliquée.
	CAMEFORT	T Botanique (agrégation).
	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle.
	SIGWALT	T Chimie S.P.C.N.
	BLAQUIÈRE	Electronique.
	BARUCH	Physique propédeutique.
	ARNOUS	T Physique théorique.
	SLONIMSKI	Génétique.
	MALLIAVIN	T Mathématiques propédeutiques.
	GAUDEMAR	Chimie propédeutique.
	BROUSSE	T Mécanique théorique.
	ROSCH	T Astronomie.
	GUY	T Physique expérimentale.
	LAZARD	Mathématiques M.P.C.
	MOREL P.	Physique M.P.C.
	ARSAC	Programmation.
	LEFEBVRE	Chimie M.P.C.
	BOK	Physique propédeutique.
	CHAPEVILLE	Biochimie.
	BENOIT	Physique C.P.E.M.
	RIO	Chimie C.P.E.M.
	JAUZEIN	Géologie E.N.S.
	PRÉVOST G.	Biologie végétale C.P.E.M.
	FAVARD P.	Biologie animale C.P.E.M.
Mme	CHARNIAUX-COTTON	Evolution des êtres organisés.
Mlle	FICINI	Chimie C.P.E.M.
MM.	LEQUEUX	Astronomie.
	COHEN-TANNOUDJI	Physique atomique.
	TAVERNIER	Physique C.P.E.M.
	DURAND M.	Biologie animale S.P.C.N.
	PASCAUD	Physiologie.
Mme	PETIT	Biologie animale C.P.E.M.
MM.	CAGNAC	Physique agrégation.
	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire.
	KRASNER	T Mathématiques.
	BENZECRI	T Statistiques.
	VINH MAU	Physique M.G.P.
	DUQUESNES	Physique C.P.E.M.
	SCHUTZENBERGER	Programmation.
	TREMILLON	Chimie M.P.C.
	FAYARD	Chimie M.P.C.
	BUVET	Chimie C.P.E.M.
	AUTHIER	Physique M.P.C.
	PICINBONO	T Physique C.P.E.M.
	BONNEFILLE	Electrotechnique.
Mme	PUISEUX-DAO	Biologie végétale.

Le Secrétaire général

R. POULLAIN

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

Professeurs

MM. MANGENOT G. T Biologie végétale.
JACQUINOT P. T Optique.
GUINIER A. T Electricité et physique des solides.
GRIVET P. T Electronique.
BLANC-LAPIERRE A. T Accélérateur linéaire.
L'HÉRITIER P. T Génétique des virus.
LEMÉE G. T Ecologie végétale.
MOYSE A. T Physiologie végétale.
DODE M. T Chimie thermodynamique.
DENY J. T Mathématiques.
RIVIÈRE A. T Géologie générale et sédimentologie.
MICHEL A. T Chimie minérale.
MAY R. T Anatomie comparée.
DELANGE H. T Mathématiques.
CHAPELLE J. T Physique expérimentale.
LACOMBE P. T Métallurgie.
BENOIT P. T Physiologie générale.
GUINOCHET J. T Biologie végétale S.P.C.N.
NERON A. T Mathématiques.
NOZERAN R. T Botanique approfondie.
CASTAING R. T Thermodynamique.
ELLENBERGER T Géologie structurale.
LEDERER E. T Chimie biologique.
RIZET J. T Génétique.
LENDER T. T Biologie animale S.P.C.N.
POITOU G. T Mathématiques.
FRÉON P. T Chimie organique.
TONNELAT T Biologie physico-chimique.
BRUNN Jan T Géologie historique.
JEAN M. T Physique nucléaire.
BERGERARD J. T Zoologie.
ROGER J. T Paléontologie.
LEFORT M. T Chimie nucléaire.
LAGARRIGUE A. T Physique des hautes énergies.
JULLIEN J. T Chimie structurale organique.
ARNULF A. T Optique.
ROUAULT M. T Diffraction électronique.
MARÉCHAL A. T Optique théorique et appliquée.
MAZET R. T Mécanique générale.
DAVID Serge T Chimie agrégation.
GUÉRIN H. T Chimie des gaz et des combustibles.
LESIEUR L. T Mathématiques M.P.C. et algèbre.
KOURGANOFF T Astronomie.
ARNOULT P. T Physique électronique.
KAHANE J.-P. T Mathématiques.
BROCHARD J. T Physique propédeutique.
Mme ROIZEN T Physique C.P.E.M.
MM. BERTEIN F. T Electronique.
MALGRANGE B. T Mathématiques.
CORABŒUF E. T Physiologie animale.
FRIEDEL J. T Physique des solides.
CHEVAUGEON J. T Cryptogamie.
MEYER P. T Physique théorique et atomique.
LEHMANN P. T Accélérateur linéaire.
CHABBAL R. T Physique propédeutique.
DELCROIX J.M. T Physique des plasmas.
CERF J. T Mathématiques.
D'ESPAGNAT B. T Physique théorique.
SCHAEFFER P. T Microbiologie.
DE GENNES P. T Physique des solides.
Mme MARTY N. Physique propédeutique.
MM. GOURDIN M. Physique théorique.
PEREZ-Y-JORBA Physique propédeutique.
GORENFLOT E. Biologie végétale S.P.C.N.
RIOU M. Physique nucléaire.
BROUSSE R. Géologie S.P.C.N.
LIORET C. Physiologie végétale.
CLAUSER H. Chimie biologique.
JANCOVICI B. Physique atomique.
LURCAT J. Physique propédeutique.
LE BERRE J. Entomologie.
LAVOREL J. Biophysique.
PERIO P. Physique propédeutique.
FETIZON M. Stéréochimie.
CHEMLA M. Chimie des isotopes.
MAZIÈRES C. Chimie S.P.C.N.
VILKAS M. Chimie C.P.E.M.
BLANDIN A. Physique des solides.
BRUN G. Génétique.
MERCOUROFF Physique agrégation.
ANDRÉ J. Microscopie électronique.
CHEVALLIER F. Physiologie animale.
Mlle MARCOU Biologie cellulaire C.P.E.M.
MM. BOURDU R. Physiologie végétale.
BERKALOFF A. Biologie animale C.P.E.M.
Mlle LEFORT M. Biologie cellulaire C.P.E.M.
Mme LAMBERT Physique C.P.E.M.
MM. BIZOT J.-C. Physique M.P.C.
GUIRAUD J.-P. Mécanique.
LABOUESSE B. Chimie S.P.C.N.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, sous la direction de M. le Professeur KIRRMANN : faisant par là revivre à l'Ecole Normale la grande tradition pasteurienne, il m'en a proposé le sujet et en a suivi le déroulement ; ses conseils, ses encouragements m'ont été des plus précieux, et il m'a donné toutes facilités pour effectuer mes recherches dans les meilleures conditions. Il m'est très agréable, au début de ce mémoire, de lui exprimer toute ma reconnaissance.

Je tiens également beaucoup à remercier très vivement MM. les Professeurs OURISSON et RASSAT qui, non seulement furent les inspirateurs de cette étude et surent m'en faire sentir toute l'actualité, mais également m'apportèrent les éléments matériels, spectres divers et échantillons de produits, nécessaires à sa réalisation.

M. BERTHIER, Directeur de Recherches au CNRS, m'a donné de très précieux conseils, au cours de fructueuses et amicales discussions ; il a, en outre, accepté de lire et de corriger ce mémoire, dont il fut le rapporteur : je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour ses précieuses critiques et suggestions.

M. le Professeur MATHIEU m'a fait l'honneur de bien vouloir faire partie de la Commission de Jury chargée de juger ce travail, qui concerne partiellement un domaine scientifique où il a lui-même oeuvré en pionnier : je l'en remercie très vivement.

Qu'il me soit enfin permis d'exprimer toute ma reconnaissance à l'ensemble de mes camarades de laboratoire, dont l'aide et la chaude amitié ont contribué à l'élaboration d'un climat de recherche particulièrement favorable.

* * *

INTRODUCTION

Le problème de l'activité optique des molécules, rattaché pendant longtemps au domaine de la physique pure, est demeuré inexploité durant plusieurs décennies avant de subir ces dernières années un essor considérable, essentiellement grâce aux travaux de Djerassi et Ourisson, en particulier, qui ont réussi à faire de la dispersion rotatoire et du dichroïsme circulaire un instrument analytique d'une portée considérable. Il est par conséquent très étonnant qu'aucune étude théorique satisfaisante ne soit venue pendant ce temps relier quantitativement la structure moléculaire aux spectres observés ; les nombreux documents dont on peut disposer se contentent de dresser un catalogue des courbes obtenues et de formuler quelques règles expérimentales, en particulier la règle de l'Octant et, plus récemment, l'introduction des spectres normalisés, dont il n'existe que des justifications théoriques partielles. Sans doute faut-il incriminer le voile de mystère dont s'est entouré longtemps le phénomène de l'activité optique, d'une manière bien artificielle car l'explication physique définitive en a été donnée de longue date par les travaux précurseurs de Rosenfeld et Condon. D'autre part, il est certain que les chercheurs ont pu être rebutés dans leurs efforts par l'échec partiel de toutes les règles additives du pouvoir rotatoire, dont seules les variations se corrèlent de manière un peu satisfaisante à celles de la structure moléculaire.

Enfin, et c'est sans doute un facteur essentiel, on a trop perdu de vue le rôle que joue le solvant dans l'évaluation quantitative de l'activité optique : les formules théoriques dont on peut disposer considèrent toujours la molécule comme seule en face de la radiation électromagnétique incidente ; il est bien connu que la présence d'un solvant, nécessaire dès que s'accroît la masse de l'échantillon étudié, vient modifier complètement l'état énergétique du soluté, à tel point que, dans certains cas extrêmes, la molécule ainsi perturbée doit être considérée comme constituant une espèce chimique nouvelle. Par contre, l'examen des spectres obtenus en solution dans des composés organiques inertes, le n-hexane, le cyclohexane et, d'une façon générale, les hydrocarbures saturés, montre dans la plupart des cas, par comparaison avec les résultats de l'étude en phase gazeuse, leur grande analogie, tout au moins sous un faible pouvoir dispersif : tout se passe comme si la molécule organique ainsi dissoute se comporte au point de vue spectroscopique comme si elle était seule, négligeant la très faible perturbation due aux chocs thermiques ; nous conviendrons de lui donner dans tout ce qui va suivre le nom de molécule « libre ». L'intérêt de ce concept est qu'il représente une première étape dans l'analyse du cas le plus général : il est impensable d'envisager une élucidation même partielle des particularités de ce dernier si l'on ne possède pas au préalable une connaissance complète de ses éléments constitutifs. Nous nous proposons par conséquent, dans l'exposé qui va suivre, de présenter quelques problèmes relatifs au comportement spectroscopique d'une molécule libre, en les illustrant par l'exemple d'un type particulier de composés, les cétones à squelette hydrocarboné saturé.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544316_0038

Chapitre I

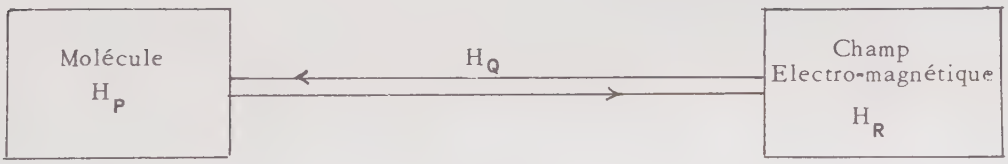
INTERACTION D'UNE MOLECULE LIBRE AVEC UNE ONDE ELECTROMAGNETIQUE

Il est regrettable que les divers travaux ([1,2,3]) concernant le problème de l'activité optique d'une molécule libre n'aient abordé cette question que d'une manière, disons, semi-classique : la molécule est normalement considérée comme un système quantifié doté d'un hamiltonien et d'états stationnaires ; par contre, le champ électromagnétique incident est toujours conforme aux lois de l'électrodynamique classique, ce qui oblige notamment à effectuer tout une série de transformations tortueuses et parfois même contestables, pour évaluer l'interaction de ce champ avec la molécule et les transitions qui en résultent.

Les relations ainsi obtenues sont certes correctes in fine, mais du point de vue dogmatique, il est bien plus satisfaisant d'avoir affaire à deux systèmes quantifiés qui, mis en présence, possèdent l'hamiltonien total

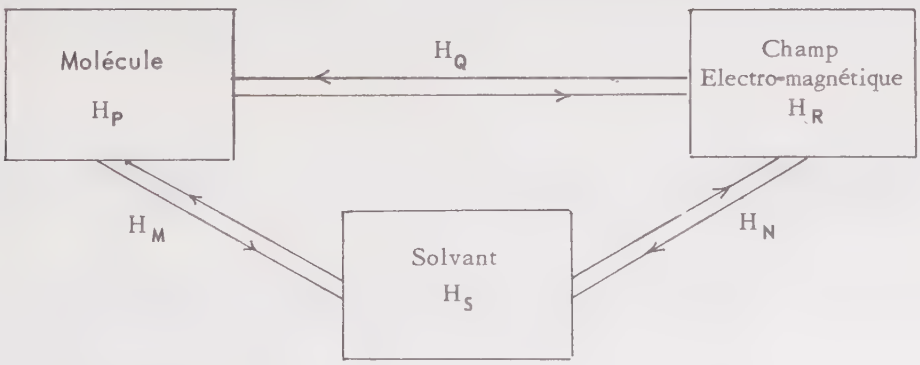
$$H_T = H_P + H_Q + H_R$$

où H_P correspond à la molécule isolée, H_R au champ électromagnétique seul et H_Q représente leur interaction. L'avantage en est tout d'abord la symétrie ainsi introduite entre les deux systèmes, lesquels vont maintenant interagir, par le truchement de H_Q, selon les méthodes générales de la mécanique quantique ; d'autre part, une telle formulation se prête à une généralisation immédiate lorsque, dans le cadre d'une étude plus vaste, on cherche à rendre compte du rôle joué par un solvant éventuel. Le modèle adopté, qui était auparavant :



(I)

devient alors :



(II)

dans le cas d'une molécule en solution diluée, où elle est perturbée simplement par les molécules voisines de solvant.

Ayant, dès l'introduction, systématiquement écarté du cadre de ce travail le rôle joué par le solvant, nous nous plaçons ici délibérément dans les conditions du schéma I pour présenter, sous l'angle de l'absorption et du dichroïsme circulaire, un exposé du comportement d'une molécule libre plongée dans un flux de photons incidents.

I. UNE ASSEMBLEE DE BOSONS

A. Kets symétriques et opérateurs de numération.

Soit un système dynamique composé de u' bosons semblables ; on constitue, pour chaque particule, une représentation à l'aide d'un ensemble de kets de base $|\alpha^{(1)}\rangle$, $|\alpha^{(2)}\rangle$, etc. qui seront habituellement les kets propres communs à un ensemble commutant complet d'opérateurs α qui décrivent complètement l'état de chaque particule lorsqu'elle est seule.

Pour l'ensemble des u' bosons, on obtient une représentation symétrique en choisissant comme kets de base les produits de kets individuels, de la forme :

$$|\alpha_1^a\rangle\ |\alpha_2^b\rangle \ldots\ldots |\alpha_{u'}^g\rangle = |\alpha_1^a \alpha_2^b \ldots\ldots \alpha_{u'}^g\rangle \qquad (1)$$

où chaque facteur correspond à une particule, les suffixes 1, 2, 3, ..., u' des α étant les numéros de celles-ci, tandis que les indices a, b, ..., g remplacent les indices (1), (2), ... des kets de base individuels. Comme nous avons affaire à des bosons, qui ne peuvent exister que dans des états symétriques, il suffit d'utiliser uniquement les kets symétriques qu'on peut construire à partir des précédents, les états qui leur correspondent constituant un ensemble complet d'états de l'assemblée de bosons.

Soit $$S = \frac{1}{\sqrt{u'!}} \sum P \qquad (2)$$

l'opérateur de symétrisation relatif aux u' particules ; la sommation s'effectue sur toutes les u'! permutations P de celles-ci. Appliqué à l'un quelconque des kets de l'assemblée, S, qui est réel et linéaire, produit un ket symétrique :

$$|\alpha_1^a \alpha_2^b \ldots\ldots \alpha_{u'}^g\rangle \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{u'!}} \sum P\ |\alpha_1^a \alpha_2^b \ldots\ldots \alpha_{u'}^g\rangle = S\ |\alpha^a \alpha^b \ldots \alpha^g\rangle \qquad (3)$$

en omettant les numéros des particules, qui sont sans importance maintenant. Le ket symétrique ainsi obtenu correspond à un état bien défini de l'assemblée des bosons, qui sont répartis de manière spécifiée parmi les divers états individuels, mais sans préciser bien sûr, quelle particule occupe un état donné. La répartition est spécifiée si on indique seulement le nombre de bosons dans chaque état ; soient $n'_1, n'_2, \ldots$ le nombre de particules dans les états $\alpha^{(1)}$, $\alpha^{(2)}$, ... respectivement. Les nombres n' sont définis symboliquement par l'équation :

$$\alpha^a + \alpha^b + \ldots\ldots + \alpha^g = n_1 \alpha^{(1)} + n_2 \alpha^{(2)} + \ldots\ldots \qquad (4)$$

et leur somme est naturellement u'. Le nombre des n' est égal au nombre des kets de base $|\alpha^{(i)}\rangle$, qui, en général, est tellement supérieur à u', que la plupart des n' seront nuls.

Si les $\alpha^a, \alpha^b, \ldots \alpha^g$ sont tous différents, n' ne prend que les valeurs 0 ou 1, et on montre aisément que le ket symétrique correspondant est normalisé. Mais dans le cas contraire on trouve, par un simple décompte des permutations P, que le carré de sa longueur vaut :

$$\langle \alpha^a \alpha^b \ldots\ldots \alpha^g |\ S^2\ |\alpha^a \alpha^b \ldots\ldots \alpha^g\rangle = n_1 ! \ldots n_2 ! \ldots \qquad (5)$$

Les nombres n'_i caractérisent chaque état du système dynamique formé par les u' particules, et l'on voit que l'on peut définir cet état par l'introduction des nombres n_1, n_2, ... de bosons dans les états $\alpha^{(1)}$, $\alpha^{(2)}$, ..., traitant les n_i comme des variables dynamiques ou des observables, qui peuvent prendre les valeurs propres 0, 1, 2, ... u'. Tout ket symétrique $S|\alpha^a \alpha^b \ldots\ldots \alpha^g\rangle$ est ket propre commun à tous les n_i, pour l'ensemble de valeurs propres $n'_1, n'_2, \ldots$; et l'ensemble des kets symétriques constitue un ensemble complet pour le système des u' particules ; il en résulte que les n_i commutent également tous. D'autre part, il n'existe qu'un seul ket symétrique pour chaque système de valeurs propres n_i, donc les opérateurs n, que nous nommerons operateurs de numération, formeront un ensemble commutatif complet d'observables.

On peut normaliser les kets symétriques (3) précédemment définis, en les remplaçant par :

$$|n'_1\, n'_2 \ldots\ldots\rangle = \frac{1}{\sqrt{n'_1!\, n'_2!}}\, S\,|\alpha^a \alpha^b \ldots\ldots \alpha^g\rangle \qquad (6)$$

qui constituent les kets normalisés de base d'une représentation diagonalisant les n.

Il est facile d'exprimer les opérateurs de numération en fonction des observables α_1, α_2, ... $\alpha_{u'}$ qui définissent les kets de base individuels, grâce aux relations :

$$n_a = \sum_r \delta_{\alpha_r \alpha_r{}^a} \qquad (7)$$

et on a, pour toute fonction f :

$$\sum_a n_a f(\alpha^a) = \sum_r f(\alpha_r) \qquad (8)$$

Supposons maintenant quelconque le nombre total u' des bosons du système ; il constituera une nouvelle variable dynamique, l'observable u opérateur de numération totale, dont les valeurs propres sont aussi 0, 1, 2, etc., et les fonctions propres les kets symétriques de type (3) (valeur propre u'). Pour être en possession d'un ensemble complet de fonctions propres du système dynamique considéré, on rassemble tous les kets symétriques (3) correspondant aux diverses valeurs de u', par ordre croissant :

$$|\,\rangle,\ |\alpha^a\rangle,\ S|\alpha^a \alpha^b\rangle,\ S|\alpha^a \alpha^b \alpha^c\rangle \ \ldots\ldots \qquad (9)$$

$|\,\rangle$ correspond à l'absence de bosons, puis viennent les kets de type $|\alpha^a\rangle$ correspondant au cas d'un seul boson présent, etc. L'état le plus général est représenté par une combinaison linéaire de kets du type (9), qui sont tous mutuellement orthogonaux, et on peut les normaliser conformément à la relation (6), formant ainsi la représentation qui rend diagonaux les opérateurs n caractéristiques du système dynamique formé d'un nombre variable de bosons.

En l'absence d'interaction mutuelle des particules, les kets de type (9) seront ceux des états stationnaires du système et le nombre de particules reste constant dans le temps, quoique non spécifié : l'état le plus général est une superposition d'états à valeurs diverses de u. Soit $H(\alpha)$ l'énergie d'un boson dans l'état particulier $|\alpha\rangle$, l'énergie totale du système s'écrit :

$$\sum_r H(\alpha_r) = \sum_r n_a H^a$$

où $H^a = H(\alpha^a)$; l'hamiltonien s'exprime, comme il se doit, en fonction des nouvelles variables dynamiques n.

B. Identité avec un système d'oscillateurs.

L'oscillateur harmonique constitue un système dynamique à 1 degré de liberté dont l'état est décrit par deux coordonnées canoniques q et p, qui peuvent être par exemple une coordonnée cartésienne et le moment associé ; son hamiltonien $H = \frac{1}{2m}(p^2 + m^2\omega^2 q^2)$ est une somme des carrés de q et p, précédés de coefficients numériques. Nous définirons l'oscillateur le plus général comme un système à 1 degré de liberté décrit par deux coordonnées canoniques q et p, et dont l'hamiltonien est une série entière en q et p et le reste si le système est perturbé d'une manière quelconque. Nous allons étudier les propriétés du système dynamique constitué par la réunion de plusieurs de tels oscillateurs.

Chacun peut se caractériser au moyen, non plus de q et p, mais des variables dynamiques complexes (4) :

$$\begin{cases} \eta = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} (p + i m \omega q) \\ \bar{\eta} = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} (p - i m \omega q) \end{cases}$$

qui satisfont la relation de commutation $\bar{\eta}\,\eta - \eta\,\bar{\eta} = 1$

Affectant des indices 1, 2, 3, . . . les divers oscillateurs, on a maintenant affaire à l'ensemble des variables dynamiques $\eta_1, \eta_2, \eta_3, \ldots \bar{\eta}_1, \bar{\eta}_2, \bar{\eta}_3 \ldots$ qui satisfont les relations de commutation :

$$\begin{aligned} \eta_a \eta_b - \eta_b \eta_a &= 0 \\ \bar{\eta}_a \bar{\eta}_b - \bar{\eta}_b \bar{\eta}_a &= 0 \qquad (11) \\ \bar{\eta}_a \eta_b - \eta_b \bar{\eta}_a &= \delta_{ab} \end{aligned}$$

Posons

$$\eta_a \bar{\eta}_a = \eta_a \qquad (12)$$

On voit que :

$$\bar{\eta}_a \eta_a = n_a + 1 \qquad (13)$$

Les n_i sont, comme les ηi, des observables commutantes dont les valeurs propres sont, comme pour l'oscillateur harmonique simple, des entiers positifs ou nuls (4). On sait, d'autre part, que les kets propres de l'oscillateur harmonique forment la suite :

$$|0\rangle,\ \eta|0\rangle,\ \eta^2|0\rangle,\ \eta^3|0\rangle$$

appartenant respectivement aux valeurs propres $\frac{1}{2}\hbar\omega$, $\frac{3}{2}\hbar\omega$, etc. ; le ket $|0\rangle$, qui correspond à l'oscillation de « point-zéro », est tel que :

$$\bar{\eta}\,|0\rangle = 0$$

et les autres en découlent par génération au moyen de l'opérateur η ; formant une base complète de représentation, ils permettent d'écrire le ket le plus général sous la forme :

$$|x\rangle = \sum_0^\infty x_n \eta^n |0\rangle$$

c'est-à-dire comme résultant de l'application de la série $\sum_0^\infty x_n \eta^n$ sur le ket « standard » $|0\rangle$ On voit qu'il correspond à l'état $|x\rangle$ une fonction d'onde généralisée $\sum_0^\infty x_n \eta^n$, qui diffère des fonctions d'onde habituelles en ce sens qu'elle dépend d'une variable dynamique complexe η et non plus d'observables. La représentation correspondante, basée sur le ket standard $|0\rangle$, s'appelle la représentation de Fock, qui constitue le mode de description le plus commode d'un oscillateur.

Chaque oscillateur a du système va posséder un ket standard $|0_a\rangle$ individuel, vecteur propre normalisé de n_a appartenant à la valeur propre zéro (à $\frac{1}{2}\hbar\omega$ près) ; et le ket standard de représentation de Fock du système sera :

$$|0\rangle = |\ _1\rangle |0_2\rangle |0_3\rangle \text{ ---------} \qquad (14)$$

il est vecteur propre simultané de tous les n_i, pour la valeur propre 0.

De même que précédemment on aura :

$$\bar{\eta}_a |0\rangle = 0 \qquad (15) \qquad \text{pour tout a.}$$

Enfin, si n'_1 , n'_2 , n'_3 ... sont des entiers positifs ou nuls quelconques, le vecteur

$$\eta_1^{n'_1} \eta_2^{n'_2} \eta_3^{n'_3} \text{ ------ } |0\rangle \qquad (16)$$

est ket propre simultané de tous les n_i appartenant au système de valeurs propres respectives n'_1, n'_2, n'_3, ... L'ensemble des kets du type (16) obtenus en donnant aux n'_i toutes les valeurs permises est complet et orthogonal, la longueur de chacun ayant pour carré $n'_1 !\ n'_2 !$ ..

Tous ces résultats laissent pressentir l'analogie des vecteurs (16) avec les kets (9), qui possèdent exactement les mêmes propriétés ; l'analogie est tellement profonde qu'on peut, sans introduire aucune incohérence, les identifier, écrivant notamment :

$$S\ |\alpha^a\ \alpha^b\ \alpha^c \text{----} \alpha^g\rangle = \eta_a \eta_b \eta_c \text{------} \eta_g\ |0\rangle \qquad (17)$$

Le ket standard des oscillateurs $|0\rangle$, est égal au premier des vecteurs (9), qui correspond à l'absence de bosons.

L'équation (17), qui est fondamentale, a pour effet immédiat d'identifier les divers états d'une assemblée de bosons à ceux d'un système d'oscillateurs, ce qui signifie que le système dynamique constitué d'une assemblée de bosons identiques est équivalent au système dynamique formé par un ensemble d'oscillateurs ; tous deux sont en réalité les manifestations, examinées sous deux points de vue différents, du même phénomène. A chaque état indépendant de boson est associé un oscillateur, excité d'un nombre n_a de quanta égal au nombre de particules existant dans l'état de boson correspondant. C'est l'un des résultats les plus fondamentaux de la mécanique quantique : il permet d'unifier les théories corpusculaire et ondulatoire de la lumière.

Notons que les opérateurs η obéissent à la même loi de transformation que les kets de base des bosons : si l'on passe à une représentation différente, dont les vecteurs symétriques sont :

$$|0\rangle, |\beta^A\rangle, S\,|\beta^A\beta^B\rangle, S\,|\beta^A\beta^B\beta^C\rangle, \text{------} \qquad (18)$$

on a :

$$|\beta^A\rangle = \sum_a |\alpha^a\rangle\langle\alpha^a|\beta^A\rangle \qquad (19)$$

Les opérateurs η_A, η_B .... associés seront tels que :

$$S\,|\beta^A\beta^B\beta^C \text{-----}\rangle = \eta_A \eta_B \eta_C \text{-----} |0\rangle \qquad (20)$$

ce qui, grâce à la relation (19), permet d'écrire :

$$\eta_A |0\rangle = \sum_a \eta_a |0\rangle\langle\alpha^a|\beta^A\rangle$$

d'où :

$$\eta_A = \sum_a \eta_a \langle\alpha^a|\beta^A\rangle \qquad (21)$$

De même il y a invariance des relations de commutation et les opérateurs conjugués $\bar{\eta}$ subissent la même loi de transformation que les bras de base conjugués des kets, c'est-à-dire que les nombres $\langle \alpha^a | x \rangle$ qui constituent les coordonnées d'un état x quelconque dans la base choisie. Cette similitude est la manifestation de ce qu'on nomme le phénomène de « seconde quantification » : lorsqu'on a bâti une théorie quantique satisfaisante pour une particule isolée et introduit ainsi les nombres $\langle \alpha^a | x \rangle$ qui représentent un état donné de cette particule, on peut introduire ces nombres dans des opérateurs linéaires satisfaisant, ainsi que leurs complexes conjugués, les relations de commutation correctes, du type (II), et on possède ainsi la base mathématique appropriée pour traiter une assemblée de telles particules, pourvu que ces dernières soient des bosons. Il existe un procédé semblable dans le cas des fermions.

C. Expression d'une fonction symétrique.

Il est alors possible d'exprimer, en fonction des opérateurs η et $\bar{\eta}$, toute fonction symétrique des variables définissant les bosons.

a) Considérons tout d'abord le cas d'une fonction du type $U_T = \sum_r U_r$ (22)

où chaque U_r ne dépend que des variables dynamiques de la particule r, de sorte qu'elle possède une matrice de représentation d'éléments $\langle \alpha_r^a | U_r | \alpha_r^b \rangle$ par rapport aux kets de base $|\alpha_r^a\rangle$ de cette particule. Comme U_T est symétrique, la matrice $\| U_r \|$ est indépendante de r, de sorte qu'on peut écrire :

$$\langle \alpha_r^a | U_r | \alpha_r^b \rangle = \langle \alpha^a | U | \alpha^b \rangle = \langle a | U | b \rangle \qquad (23)$$

On a : $$U_r | \alpha_1^{x_1} \alpha_2^{x_2} \text{-------} \rangle = \sum_a | \alpha_1^{x_1} \alpha_2^{x_2} \text{----} \alpha_r^a \text{---} \rangle \langle a | U | x_r \rangle \qquad (24)$$

ce qui, après sommation sur r et application de l'opérateur de symétrisation S, donne :

$$S\, U_T | \alpha_1^{x_1} \alpha_2^{x_2} \text{-----} \rangle = \sum_r \sum_a S\, | \alpha_1^{x_1} \alpha_2^{x_2} \text{----} \alpha_r^a \text{---} \rangle \langle a | U | x_r \rangle \qquad (25)$$

U_T étant symétrique, $SU_T = U_T S$ et, en remplaçant les kets symétriques par leur valeur (17), on obtient :

$$U_T\, \eta_{x_1} \eta_{x_2} \text{----} | 0 \rangle = \sum_a \sum_r \eta_a \eta^{-1}_{x_r} \eta_{x_1} \eta_{x_2} \text{----} | 0 \rangle$$

$$= \sum_{a,b} \eta_a \sum_r \eta^{-1}_{x_r} \eta_{x_1} \eta_{x_2} \text{----} | 0 \rangle \delta_{b x_r} \langle a | U | b \rangle \qquad (26)$$

La relation (15) et les relations de commutation permettent de voir que :

$$\bar{\eta}_b \eta_{x_1} \eta_{x_2} \text{------} | 0 \rangle = \sum_r \eta^{-1}_{x_r} \eta_{x_1} \eta_{x_2} \text{------} | 0 \rangle \delta_{b x_r} \qquad (27)$$

de sorte que (26) devient :

$$U_T\, \eta_{x_1} \eta_{x_2} \text{------} | 0 \rangle = \sum_{a,b} \eta_a \bar{\eta}_b \eta_{x_1} \eta_{x_2} \text{----} | 0 \rangle \langle a | U | b \rangle \qquad (28)$$

et, comme les kets $\eta_{x_1} \eta_{x_2} \text{------} | 0 \rangle$ forment un ensemble complet, l'équation finale est :

$$U_T = \sum_{a,b} \eta_a \langle a | U | b \rangle \bar{\eta}_b \qquad (29)$$

qui remplace, sous une forme plus générale, la relation (10).

b) Passons ensuite au cas d'une fonction symétrique des variables de deux bosons :

$$V_T = \sum_{r,s\neq r} V_{rs} \tag{30}$$

où l'on n'a pas obligatoirement $V_{rs} = V_{sr}$. L'opérateur V_{rs} possède les éléments de matrice

$$\left\langle \alpha_r^a \alpha_s^b \middle| V_{rs} \middle| \alpha_r^c \alpha_s^d \right\rangle = \left\langle ab \middle| V \middle| cd \right\rangle \tag{31}$$

On a : $$S V_T \left| \alpha_1^{x_1} \alpha_2^{x_2} \cdots \right\rangle = \sum_{r,s\neq r} \sum_{a,b} S \left| \alpha_1^{x_1} \alpha_2^{x_2} \cdots \alpha_r^a \cdots \alpha_s^b \cdots \right\rangle \left\langle ab \middle| V \middle| x_r x_s \right\rangle \tag{32}$$

puis : $$V_T \eta_{x_1} \eta_{x_2} \cdots |0\rangle = \sum_{a,b,c,d} \eta_a \eta_b \sum_{r,s\neq r} \eta^{-1}_{x_r} \eta^{-1}_{x_s} \eta_{x_1} \eta_{x_2} \cdots |0\rangle \delta_{cx_r} \delta_{dx_s} \langle ab|V|cd\rangle \tag{33}$$

Or $$\bar\eta_c \bar\eta_d \eta_{x_1} \eta_{x_2} \cdots |0\rangle = \sum_{r,s\neq r} \eta^{-1}_{x_r} \eta^{-1}_{x_s} \eta_{x_1} \eta_{x_2} \cdots |0\rangle \delta_{cx_r} \delta_{dx_s} \tag{34}$$

donc : $$V_T \eta_{x_1} \eta_{x_2} \cdots |0\rangle = \sum_{abcd} \eta_a \eta_b \bar\eta_c \bar\eta_d \eta_{x_1} \eta_{x_2} \cdots |0\rangle \langle ab|V|cd\rangle$$

d'où : $$V_T = \sum_{abcd} \eta_a \eta_b \langle ab|V|cd\rangle \bar\eta_c \bar\eta_d \tag{35}$$

La méthode s'étend immédiatement au cas de toute fonction symétrique des variables dynamiques des bosons.

c) On peut aussi la généraliser au cas de l'interaction des bosons avec un autre système dynamique, un atome par exemple. Supposons que ce dernier possède une suite de kets de base $|\zeta'\rangle$; on construit alors les kets de base du système atome-bosons en multipliant chacun des $|\zeta'\rangle$ par les divers vecteurs symétriques (9), obtenant :

$$|\zeta'\rangle, \quad |\zeta' \alpha^a\rangle, \quad S|\zeta' \alpha^a \alpha^b\rangle, \quad S|\zeta' \alpha^a \alpha^b \alpha^c\rangle, \cdots\cdots \tag{36}$$

et si l'on considère ce système comme formé d'un atome interagissant avec un ensemble d'oscilteurs, on écrit :

$$S|\zeta' \alpha^a \alpha^b \alpha^c \cdots\cdots\rangle = \eta_a \eta_b \eta_c \cdots\cdots |0\rangle \, |\zeta'\rangle \tag{37}$$

Comme plus haut, toute fonction (symétrique par rapport aux bosons) des variables de l'atome et des bosons s'exprime comme fonction des variables de l'atome, conjointement aux η et $\bar\eta$. Pour une fonction U_T du type (22), on remplace notamment $\langle a|U|b\rangle$ par

$$\left\langle \zeta' \alpha_r^a \middle| U_r \middle| \zeta'' \alpha_r^b \right\rangle = \left\langle \zeta' \middle| \langle a|U|b\rangle \middle| \zeta'' \right\rangle \tag{38}$$

la formule (29) restant toujours valable. De même, pour une fonction du type V_T, on remplace $\langle ab|V|cd\rangle$ par $\left\langle \zeta' \middle| \langle ab|V|cd\rangle \middle| \zeta'' \right\rangle$ sans modifier la relation (35).

D. Emission et absorption de bosons.

Supposons que les oscillateurs étudiés précédemment soient harmoniques et sans interaction mutuelle. L'énergie de chacun, a par exemple, a pour valeur, comme il est bien connu : $H_a = \hbar \omega_a \eta_a \bar{\eta}_a + \frac{1}{2} \hbar \omega_a$. Nous négligerons le terme constant, qui est l'énergie de l'oscillateur dans son état fondamental, celle de « point-zéro » ; l'énergie totale du système est alors :

$$H_T = \sum_a H_a = \sum_a \hbar \omega_a \eta_a \bar{\eta}_a = \sum_a \hbar \omega_a n_a \qquad (39)$$

de même forme que la relation (10) si on pose $H_a = \hbar \omega_a$. On voit ainsi, conformément à ce que nous avons déjà énoncé précédemment, qu'un ensemble d'oscillateurs harmoniques équivaut à une assemblée de bosons sans interaction mutuelle, dans des états stationnaires ; si un membre de l'ensemble se trouve dans l'état quantique de nombre n', il y a n' particules dans l'état de boson associé.

En général, l'hamiltonien d'un ensemble d'oscillateurs sera une série entière des variables $\eta_a, \bar{\eta}_a$, de la forme :

$$H_T = H_P + \sum \left(U_a \eta_a + \bar{U}_a \bar{\eta}_a \right) + \sum \left(U_{ab} \eta_a \bar{\eta}_b + V_{ab} \eta_a \eta_b + \bar{V}_{ab} \bar{\eta}_a \bar{\eta}_b \right) + \cdots \qquad (40)$$

où H_P , U_a , U_{ab} , V_{ab} , sont des nombres ; H_P est réel et $U_{ab} = U_{ba}$. Lorsque cet ensemble interagit avec une molécule, l'hamiltonien garde la même forme, mais H_P , U_a , U_{ab} , V_{ab} , dépendent des variables moléculaires ; en particulier H_P est maintenant l'hamiltonien de la molécule elle-même. Comme l'étude d'un tel système dynamique n'est pas aisée sous cette forme, on suppose en général que les termes :

$$H_P + \sum_a U_{aa} \eta_a \bar{\eta}_a \qquad (41)$$

sont grands par rapport aux autres et forment par soi un système non perturbé ; les termes restants constituent alors simplement une perturbation qui va causer des transitions à l'intérieur du système non perturbé. Dans le cas particulier, très important, où U_{aa} est indépendant des variables moléculaires, le système non perturbé d'hamiltonien (41) représente simplement la molécule d'énergie H_P en présence, mais sans interaction, d'une assemblée de bosons soumis à l'hamiltonien (39).

Nous allons maintenant examiner quels types de transitions sont produits par les divers termes de perturbation figurant dans (40). Soit un état non perturbé où la molécule se trouve dans le niveau stationnaire ζ', tandis que les bosons occupent les niveaux stationnaires a, b, c, etc. ; le ket correspondant est :

$$\eta_a \eta_b \eta_c \cdots \cdots \left| 0 \right\rangle \left| \zeta' \right\rangle \qquad (42)$$

Par action du terme $U_x \eta_x$, il se transforme en une combinaison linéaire de kets du type :

$$\eta_x \eta_a \eta_b \eta_c \cdots \cdots \left| 0 \right\rangle \left| \zeta'' \right\rangle \qquad (43)$$

où ζ'' est un état stationnaire quelconque de la molécule. Le ket (43) correspond, par rapport à (42), à un boson supplémentaire dans l'état x ; le terme de perturbation $U_x \eta_x$ a donné naissance à des transitions où un boson est émis dans l'état x, la molécule effectuant pendant ce temps la transition $\zeta' \rightarrow \zeta''$. A cet égard η joue le rôle d'un opérateur de « création de particule » .

De son côté, le terme $\bar{U}_x \bar{\eta}_x$ donne un résultat nul, sauf si le ket initial (42) contient un facteur η_x, auquel cas on obtient une combinaison linéaire de kets du type :

$$\eta_x \eta_a \eta_b \eta_c \cdots \cdots \left| C \right\rangle \left| \zeta'' \right\rangle$$

qui correspondent à la disparition d'un boson dans l'état x ; $\bar{U}_x \bar{\eta}_x$ donne donc naissance à des transitions où un boson de l'état x est absorbé, tandis que la molécule effectue la transition $\zeta' \rightarrow \zeta''$. $\bar{\eta}_x$ joue en ce sens le rôle d'un opérateur d' «annihilation de particule » .

De manière similaire $U_{xy}\eta_x\bar{\eta}_y$ $(x \neq y)$ produit des phénomènes doubles, qui comportent à la fois l'absorption d'un boson dans l'état y et l'émission d'une autre particules dans l'état x ; il n'y a pas modification du nombre total des bosons, mais seulement de leur état dynamique. C'est par un tel mécanisme que la théorie quantique rend compte, en particulier, du phénomène de diffraction.

On sait que l'effet d'une perturbation sur un système quantique peut s'envisager sous deux points de vue distincts : d'une part la modification des états et niveaux stationnaires du système original, qui forme la base de la méthode normale de «perturbation» de ces derniers; d'autre part, et d'une manière tout aussi fertile en conséquences, l'introduction de transitions entre les niveaux du système non perturbé ; nous avons donné un exemple de ce dernier aspect dans l'étude précédente relative à l'effet des termes résiduels, du type $U_x\eta_x$ ou $\bar{U}_x\bar{\eta}_x$, de l'hamiltonien (40).

La théorie générale des probabilités de transition (5) montre que celles-ci sont proportionnelles au carré de l'élément de matrice de l'énergie perturbatrice, pris entre les deux états initial et final de la transition.

a) Pour l'émission d'un boson dans l'état x, la molécule effectuant simultanément le saut $\zeta' \longrightarrow \zeta''$, la probabilité est par conséquent proportionnelle à :

$$\left| \langle \zeta'' | \langle n'_1 n'_2 \text{----} (n'_x+1) \text{----} | U_x \eta_x | n'_1 n'_2 \text{----} n'_x \text{----} \rangle | \zeta' \rangle \right|^2 \qquad (44)$$

Comme $$|n'_1 n'_2 \text{-----}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n'_1!\, n'_2! \text{-----}}} m_{11}^{n'_1} \eta_2^{n'_2} \text{----} |0\rangle \qquad (45)$$

on a : $$\eta_x |n'_1 n'_2 \text{----} n'_x \text{----}\rangle = \sqrt{n'_x+1}\ |n'_1 n'_2 \text{----} (n'_x+1) \text{----}\rangle \qquad (46)$$

d'où un carré d'élément de matrice égal à $$(n'_x+1) \left| \langle \zeta'' | U_x | \zeta' \rangle \right|^2 \qquad (47)$$

La probabilité d'émission est proportionnelle au nombre de bosons finalement dans l'état x.

b) De même, la probabilité d'absorption d'un boson dans l'état x, la molécule effectuant simultanément la transition $\zeta' \longrightarrow \zeta''$, est proportionnelle à :

$$\left| \langle \zeta'' | \langle n'_1 n'_2 \text{----} (n'_2-1) \text{----} | \bar{U}_x \bar{\eta}_x | n'_1 n'_2 \text{----} n'_x \text{---}\rangle | \zeta' \rangle \right|^2 \qquad (48)$$

qui, compte tenu de la relation $$\bar{\eta}_x |n'_1 n'_2 \text{----} n'_x \text{---}\rangle = \sqrt{n'_x}\ |n'_1 n'_3 \text{---} (n'_x-1) \text{---}\rangle \qquad (49)$$

s'écrit : $$n'_x \left| \langle \zeta'' | \bar{U}_x | \zeta' \rangle \right|^2 \qquad (50)$$

Elle est proportionnelle au nombre de bosons initialement dans l'état x.

Des méthodes semblables s'appliquent également au cas des processus plus complexes (diffraction de bosons par exemple) évoqués ci-dessus.

II. APPLICATION AUX PHOTONS

Ceux-ci, nous le savons, obéissent à la statistique de Bose, on peut donc leur appliquer immédiatement les résultats de l'étude précédente ; les états stationnaires sont ici les états propres du mouvement, qui possèdent chacun deux polarisations indépendantes, correspondant à deux vecteurs mutuellement orthogonaux si l'on envisage une polarisation plane, ou des spins de valeur $\pm \frac{1}{2}$ si

l'on étudie des ondes polarisées circulairement. Les variables dynamiques requises pour décrire les états stationnaires sont alors le moment $\vec{p}$ et un vecteur de polarisation $\vec{\ell}$, que nous prendrons unitaire et perpendiculaire à $\vec{p}$; il permet, nous le verrons, d'introduire par une généralisation appropriée la polarisation circulaire, ce qui évite l'emploi de spineurs, qui serait indiqué normalement dans ce cas. Les variables $\vec{p}$, $\vec{\ell}$ vont prendre ici la place des α de l'étude précédente ; les valeurs propres de $\vec{p}$ sont formées, dans le cas général, de tous les nombres réels positifs ou négatifs, pour chacune des trois composantes cartésiennes de $\vec{p}$, cependant que $\vec{\ell}$ n'en possède que deux qui correspondent à deux vecteurs orthogonaux arbitraires du plan d'onde. Il y a donc une gamme continue d'états stationnaires, de kets de base $|\vec{p}', \vec{\ell}'\rangle$. Il faut noter toutefois que l'étude précédente fut bâtie sur l'hypothèse d'un ensemble discret de kets $|\alpha'\rangle$; deux formalismes permettent de surmonter cette difficulté :

- On peut remplacer la distribution continue tri-dimensionnelle des valeurs propres de $\vec{p}$ par un grand nombre de niveaux très serrés, représentés par des points très denses dans l'espace des moments ; soit $s(\vec{p}')$ la densité correspondante au point $\vec{p}'$, elle est positive et très grande, mais arbitraire. Toute intégrale à valeurs dans l'espace $\vec{p}$ sera dans ces conditions remplacée par une sommation :

$$\iiint f(\vec{p}')\, d^3\vec{p}' \qquad (51) \qquad \longrightarrow \qquad \sum_{\vec{p}'} \frac{f(\vec{p}')}{s(\vec{p}')} \qquad (52)$$

Il est alors possible de résoudre un problème quelconque en l'exprimant par rapport aux valeurs discrètes de $\vec{p}$, utilisant les méthodes décrites au paragraphe 1, puis de retourner au cas réel continu, la densité $s(\vec{p}')$ arbitraire devant disparaître dans l'expression finale du résultat. Une telle procédure est actuellement adoptée par la plupart des traités d'électrodynamique quantique.

- On peut également modifier toutes les équations écrites au paragraphe 1 pour les rendre applicables au cas d'une gamme continue de kets de base $|\alpha'\rangle$; il faut pour cela, chaque fois que les variables en jeu sont continues, remplacer les sommations par des intégrations, et le symbole de Kronecker δ par une fonction δ, notamment dans les relations de commutation.

Chacun des deux formalismes possède ses qualités et ses défauts ; le premier s'avère plus commode pour la discussion des phénomènes physiques, et nous l'emploierons par la suite ; le second est plus approprié à l'étude mathématique.

A. Généralités.

L'hamiltonien du système constitué d'une assemblée de photons interagissant avec une molécule sera de la forme générale (40) que nous écrirons :

$$H_T = H_P + H_Q + H_R \qquad (53)$$

où H_P est l'énergie de la molécule isolée, H_R celle de l'assemblée de photons seuls :

$$H_R = \sum_{\vec{p}',\vec{\ell}'} n_{\vec{p}',\vec{\ell}'}\, h\nu_{\vec{p}'} \qquad (54)$$

et H_Q l'hamiltonien d'interaction que nous évaluerons plus loin. H_P et H_R fournissent l'énergie (41) du système non perturbé, cependant que H_Q va donner naissance à des transitions accompagnées d'émission ou d'absorption de photons.

Nous avons vu ci-dessus que la probabilité d'absorption est proportionnelle au nombre des bosons initialement dans l'état considéré ; on peut donc en déduire que la probabilité d'absorption d'un photon du faisceau incident sera proportionnelle à l'intensité lumineuse. Par contre, la

probabilité d'émission est proportionnelle au nombre de bosons finalement dans l'état envisagé x, ($n'_x + 1$) ; cette dépendance en n'_x rend compte de l'existence du phénomène d'absorption stimulée.

Nous allons maintenant devoir étudier soigneusement les relations de passage d'une gamme continue d'états à un ensemble discret. Soit, en négligeant pour l'instant la variable $\vec{\tau}$ de polarisation, qui est discrète, $|\vec{p}'_1\rangle$ le ket normalisé correspondant à l'état discret $\vec{p}'$. On a, par une relation classique : $\sum_{\vec{p}'} |\vec{p}'_1\rangle\langle\vec{p}'_1| = 1$

donc : $$\int |\vec{p}'_1\rangle\langle\vec{p}'_1| \, s(\vec{p}') \, d^3\vec{p}' = 1 \qquad (55)$$

Le ket de base correspondant de la gamme continue est $|\vec{p}'\rangle$ et, de même :

$$\int |\vec{p}'\rangle\langle\vec{p}'| \, d^3\vec{p}' = 1$$

d'où : $$|\vec{p}'\rangle = |\vec{p}'_1\rangle \sqrt{s(\vec{p}')} \qquad (56)$$

qui constitue la loi de passage des kets continus aux kets discrets, une fois choisi la densité $s(\vec{p}')$.

B. L'énergie d'interaction des photons avec une molécule.

Elle s'évalue par analogie avec l'expression classique ; le champ électromagnétique dérive de deux potentiels, l'un vecteur, l'autre scalaire, dont le caractère partiellement arbitraire permet d'annuler le second. Le champ est alors uniquement décrit au moyen du potentiel vecteur $\vec{A}$. Dans ces conditions l'énergie classique d'interaction vaut, en l'absence d'effet de spin :

$$H_Q = \frac{1}{2m}\left[\left(\vec{P} + \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 - \vec{P}^2\right] = \frac{e}{mc}\vec{P}.\vec{A} + \frac{e^2}{2mc^2}\vec{A}^2 \qquad (57)$$

où nous avons écrit symboliquement $\vec{P}$ et $\vec{A}$ en lieu et place de la somme des expressions correspondantes relatives à chaque particule composant la molécule.

Le potentiel vecteur $\vec{A}$ satisfait les relations :

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\vec{A} = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\vec{A} \qquad (58)$$

$$\vec{\nabla}.\vec{A} = 0 \qquad (59)$$

dont la première autorise un développement en série de Fourier :

$$\vec{A} = \int \left[\vec{A}_k e^{-i\vec{k}.\vec{x} + 2\pi i \nu_k t} + \overline{\vec{A}_k} \, e^{i\vec{k}.\vec{x} - 2\pi i \nu_k t} \right] d^3\vec{k} \qquad (60)$$

Chaque composante de Fourier représente un train d'ondes caractérisé par le vecteur de propagation $\vec{k}$, dont la direction indique le mouvement et dont la longueur vaut :

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{c}\nu_k \qquad (61)$$

On a : $$\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar} \qquad (62)$$

où $\vec{p}$ est le moment du photon associé.

De plus, la relation (59) donne :

$$\vec{k} \cdot \vec{A}_k = 0 \tag{63}$$

qui traduit la condition de transversalité de l'onde. $\vec{A}_k$ sera déterminé, en général, par ses composantes de polarisation suivant deux vecteurs orthogonaux.

L'énergie totale de la radiation est donnée par l'intégrale

$$H_R = \frac{1}{8\pi} \int \left(\vec{E}^2 + \vec{H}^2 \right) d^3\vec{x} \tag{64}$$

où $\vec{E}$ et $\vec{H}$ sont respectivement les champs électrique et magnétique associés à $\vec{A}$ par l'intermédiaire des relations :

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \qquad \vec{H} = \vec{\nabla} \wedge \vec{A} \tag{65}$$

Nous n'insisterons pas sur l'évaluation de H_R, qu'un lecteur épris d'information trouvera dans les traités d'électrodynamique ; on obtient :

$$H_R = 4\pi^2 \int \vec{k}^2 \left(\vec{A}_k \cdot \overrightarrow{\vec{A}_k} \right) d^3\vec{k} \tag{66}$$

passant ainsi de l'espace cartésien des coordonnées (x, y, z) à l'espace des vecteurs de propagation $\vec{k}$ ou des moments $\vec{p}$ qui leur sont proportionnels.

Remplaçons maintenant, comme nous l'avons fait plus haut pour $\vec{p}$, la distribution continue des vecteurs $\vec{k}$ par une répartition discrète. L'intégrale précédente devient :

$$H_R = 4\pi^2 \sum_k \frac{1}{s_k} \vec{k}^2 \left(\vec{A}_k \cdot \overrightarrow{\vec{A}_k} \right) \tag{67}$$

où s $(\vec{k})$ est la densité des vecteurs discrets.

On peut l'écrire :

$$H_R = 4\pi^2 \sum_{k,\ell} \frac{1}{s_k} \vec{k}^2 A_{k,\ell} \vec{A}_{k,\ell} \tag{68}$$

en introduisant les composantes de polarisation $A_{k,\ell}$.

La similitude de forme des relations (39) et (68) conduit donc à les identifier :

$$4\pi^2 \sum_{k,\ell} \frac{1}{s_k} k^2 A_{k,\ell} \overline{A}_{k\ell} = \sum_{k,\ell} h \nu_k \eta_{k,\ell} \overline{\eta}_{k,\ell} \tag{69}$$

d'où :

$$4\pi^2 A_{k,\ell} = c \frac{\sqrt{h s_k}}{\sqrt{\nu_k}} \eta_{k,\ell} \tag{70}$$

On a, par ce biais, ramené le champ électromagnétique à un ensemble d'oscillateurs, dont les variables dynamiques $\eta_{k,\ell}$ dérivent des variables de champ par l'intermédiaire de la relation (70).

Il est alors facile d'évaluer l'énergie d'interaction (57) ; remplaçant $\vec{A}$ par sa valeur (60), on a :

$$H_n = \frac{e}{mc} \int \vec{P} \cdot \left(\vec{A}_k + \overrightarrow{\vec{A}_k} \right) d^3\vec{k} + \frac{e^2}{2mc^2} \iint \left(\vec{A}_k + \overrightarrow{\vec{A}_k} \right) \cdot \left(\vec{A}_{k'} + \overrightarrow{\vec{A}_{k'}} \right) d^3\vec{k}\, d^3\vec{k}' \tag{71}$$

$$= \frac{e}{mc} \sum_k \frac{1}{s_k} \vec{P} \cdot \left(\vec{A}_k + \overrightarrow{\vec{A}_k} \right) + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{k,k'} \left(\vec{A}_k + \overrightarrow{\vec{A}_k} \right) \left(\vec{A}_{k'} + \overrightarrow{\vec{A}_{k'}} \right) \frac{1}{s_k s_{k'}} \tag{72}$$

$$= \frac{e}{mc} \sum_{k,\ell} \frac{1}{s_k} P_\ell \left(A_{k\ell} + \overline{A}_{k\ell} \right) + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{k,k',\ell,\ell'} \left(A_{k,\ell} + \overline{A}_{k,\ell} \right) \left(A_{k',\ell'} + \overline{A}_{k',\ell'} \right) \frac{1}{s_k s_{k'}} \tag{73}$$

d'où finalement : $H_Q =$

$$\frac{e\sqrt{h}}{4\pi^2 m}\sum_{k,\ell}\frac{1}{\sqrt{s_k \nu_k}}P_\ell\left(\eta_{k,\ell}+\bar{\eta}_{k,\ell}\right)+\frac{e^2 h}{32\pi^4 m}\sum_{k,k',\ell,\ell'}\frac{1}{\sqrt{s_k s_{k'}\nu_k \nu_{k'}}}\left(\eta_{k,\ell}+\bar{\eta}_{k,\ell}\right)\left(\eta_{k',\ell'}+\bar{\eta}_{k',\ell'}\right)\vec{l}.\vec{l'} \qquad (74)$$

Ce résultat est bien du type (40) prévu ; il nous donne la valeur des coefficients U introduits précédemment :

$$U_{k,\ell} = \bar{U}_{k,\ell} = \frac{e\sqrt{h}}{4\pi^2 m}\frac{P_\ell}{\sqrt{\nu_k s_k}} \qquad (75)$$

L'élément de matrice $\langle \zeta'' | U_x | \zeta' \rangle$ qui intervient dans le calcul des probabilités d'émission ou d'absorption vaut alors :

$$\langle \zeta'' | U_x | \zeta' \rangle = \frac{e\sqrt{h}}{4\pi^2 m\sqrt{s_k \nu_k}}\langle \zeta'' | P_\ell | \zeta' \rangle = \frac{e}{mh\sqrt{2\pi\nu}}\langle \zeta'' | P_\ell | \zeta' \rangle$$

pour une répartition discrète des niveaux, (76)

en repassant à une gamme continue de fréquences lumineuses. La formule (76) doit être considérée comme la relation fondamentale applicable au calcul des probabilités de transition entre les différents cas (spin exclu).

Une remarque s'impose : l'hamiltonien classique (57) contient deux termes, $\vec{p}.\vec{A}$ et $\vec{A}^2$, dont on néglige habituellement le second, du fait de sa petitesse ; c'est en fait parce qu'il donne naissance, sous la forme (74), aux termes de type $U_{xx}\eta_x\eta_x$, $\bar{U}_{xx}\bar{\eta}_x\bar{\eta}_x$, $U_{xy}\eta_x\bar{\eta}_y$, de l'hamiltonien (40, qui correspondent à des phénomènes doubles, absorption ou émission simultanées de deux photons ou diffraction par la molécule, dont nous n'avons pas à nous préoccuper ici.

C. Absorption d'une onde polarisée circulairement.

Rappelons tout d'abord que $\vec{P} = \sum_i m_i \frac{d\vec{x_i}}{dt}$, somme des moments des particules composant la molécule ; pour évaluer les éléments de matrice de $\vec{P}.\vec{l}$, il est nécessaire de connaître la position du système d'axes ($\vec{k}$, $\vec{l}$, $\vec{l'}$) de l'onde lumineuse. Une polarisation circulaire se caractérise par :

$$\vec{l}_1 = \vec{l} \pm \frac{2\pi i\nu}{c}\left(\vec{r}.\vec{k}\right)\vec{k}\wedge\vec{l} \qquad (77)$$

valable au premier ordre pour des déplacements $\vec{r}$ comptés par rapport à une origine arbitraire dans la molécule : il y a rotation progressive du système d'axes autour du vecteur $\vec{k}$, proportionnellement au chemin parcouru dans la direction de propagation.

Dans ces conditions

$$\langle \zeta'' | \vec{P}.\vec{l_1} | \zeta' \rangle = \langle \zeta'' | \vec{P}.\vec{l} | \zeta' \rangle \pm \frac{2\pi i\nu}{c}\langle \zeta'' | \left(\vec{k}.\vec{r}\right)\vec{P} | \zeta' \rangle.\left(\vec{k}\wedge\vec{l}\right)$$

Compte tenu de la loi d'Heisenberg, le premier terme s'écrit :

$$\langle \zeta'' | \vec{P}.\vec{l} | \zeta' \rangle = -2\pi i\nu\frac{m}{e}\langle \zeta'' | \vec{D}.\vec{l} | \zeta' \rangle \qquad (78)$$

où $\vec{D} = \sum_i e\vec{r_i}$ est le moment dipolaire électrique.

D'autre part : $(\vec{k}.\vec{r})\vec{P} = (\vec{r}\wedge\vec{P})\wedge\vec{k} + (\vec{k}.\vec{P})\vec{r}$

donc $\langle\zeta''|(\vec{k}.\vec{r})\vec{P}|\zeta'\rangle.(\vec{k}\wedge\vec{\ell}) = \left[\langle\zeta''|\vec{r}\wedge\vec{P}|\zeta'\rangle\wedge\vec{k}\right].(\vec{k}\wedge\vec{\ell}) + \langle\zeta''|(\vec{k}.\vec{P})\vec{r}|\zeta'\rangle.(\vec{k}\wedge\vec{\ell})$

$$= \langle\zeta''|\vec{r}\wedge\vec{P}|\zeta'\rangle.\vec{\ell} - 2\pi i\nu\frac{m}{e}\vec{k}.\langle\zeta''|\vec{\mathcal{M}}|\zeta'\rangle.(\vec{k}\wedge\vec{\ell})$$

$$= \frac{mc}{e}\langle\zeta''|\vec{M}.\vec{\ell}|\zeta'\rangle - 2\pi i\nu\frac{m}{e}\vec{k}.\langle\zeta''|\vec{\mathcal{M}}|\zeta'\rangle.(\vec{k}\wedge\vec{\ell})$$

où $\vec{M} = \frac{e}{mc}\sum_i \vec{r}_i\wedge\vec{p}_i$ est le moment magnétique (spin mis à part)

$\vec{\mathcal{M}} = e\sum_i \vec{r}_i\,\vec{r}_i$ est le moment quadrupolaire électrique.

On voit que : $\langle\zeta''|\vec{P}.\vec{\ell}_1|\zeta'\rangle =$

$$-2\pi i\nu\frac{m}{e}\left[\langle\zeta''|\vec{D}.\vec{\ell}|\zeta'\rangle \mp \langle\zeta''|\vec{M}.\vec{\ell}|\zeta'\rangle \pm \frac{2\pi i\nu}{c}\vec{k}.\langle\zeta''|\vec{\mathcal{M}}|\zeta'\rangle.(\vec{k}\wedge\vec{\ell})\right]$$

d'où $\left|\langle\zeta''|\vec{P}.\vec{\ell}_1|\zeta'\rangle\right|^2 =$

$$4\pi^2\nu^2\frac{m^2}{e^2}\left[\left|\langle\zeta''|\vec{D}.\vec{\ell}|\zeta'\rangle\right| \mp 2\langle\zeta''|\vec{D}.\vec{\ell}|\zeta'\rangle\langle\zeta'|\vec{M}.\vec{\ell}|\zeta''\rangle + \left|\langle\zeta''|\vec{M}.\vec{\ell}|\zeta'\rangle\right|^2 + \text{-----}\right] \quad (79)$$

et les probabilités d'absorption deviennent :

$$\left.\begin{aligned}\text{Proba}_g(\nu) &= \frac{8\pi^3\nu}{3ch}\left[\left|\langle\zeta''|\vec{D}|\zeta'\rangle\right|^2 + 2\langle\zeta''|\vec{D}|\zeta'\rangle.\langle\zeta'|\vec{M}|\zeta''\rangle + \left|\langle\zeta''|\vec{M}|\zeta'\rangle\right|^2 + \text{----}\right]\\ \text{Proba}_d(\nu) &= \frac{8\pi^3\nu}{3ch}\left[\left|\langle\zeta''|\vec{D}|\zeta'\rangle\right|^2 - 2\langle\zeta''|\vec{D}|\zeta'\rangle.\langle\zeta'|\vec{M}|\zeta''\rangle + \left|\langle\zeta''|\vec{M}|\zeta'\rangle\right|^2 + \text{-----}\right]\end{aligned}\right\} \quad (80)$$

pour une orientation quelconque des molécules par rapport au champ, qui introduit un facteur moyennant 1/3 en tête des formules ; les probabilités ainsi définies correspondent à un flux lumineux unité incident sur une aire unité.

Le coefficient d'absorption moyen sera donc :

$$\varepsilon = \frac{1}{\ell}\left(\varepsilon_g + \varepsilon_d\right) = \frac{8\pi^3\nu\ N\log e}{3ch\ 10^3}\ S \quad (81)$$

où $\nu = \nu\left(\zeta'' \longrightarrow \zeta'\right)$

$$S = \left[\left|\langle\zeta''|\vec{D}|\zeta'\rangle\right|^2 + \left|\langle\zeta''|\vec{M}|\zeta'\rangle\right|^2\right] \quad (82)\text{, force oscillatrice,}$$

tandis qu'il pourra, si $\langle\zeta''|\vec{D}|\zeta'\rangle.\langle\zeta''|\vec{M}|\zeta'\rangle \neq 0$, exister un dichroïsme circulaire égal à :

$$\Delta\varepsilon = \left(\varepsilon_g - \varepsilon_d\right) = \frac{32\pi^3\nu\ N\ \log e}{3ch\ 10^3}\ R \quad (83)$$

où $R = \langle\zeta''|\vec{D}|\zeta'\rangle.\langle\zeta'|\vec{M}|\zeta''\rangle$ (84) est la force rotatoire.

III. ORIGINE MOLECULAIRE DE L'ACTIVITE OPTIQUE

A. Asymétrie et force rotatoire.

Si la molécule possède un plan de symétrie h, elle appartient au moins au groupe C_s (C_{1h}) pyramidal, qui possède deux représentations irréductibles A' et A'', dont le tableau suivant précise le comportement dans les deux opérations fondamentales (identité E, symétrie σ_h par rapport au plan h) du groupe (les coordonnées adoptées sont x, y dans h et z perpendiculairement :

Représentation	E	σ_h
A'	1	1
A''	1	- 1

Supposons que ξ'' , niveau initial de la transition, appartienne à la représentation A', - ce qui est le cas le plus fréquent et ne nuit pas à la généralité des conclusions. Nous allons indiquer, selon le type de ξ' , les opérateurs et moments diagonaux dans la transition $\xi'' \rightarrow \xi'$:

ξ'	ξ''	Représentation des opérateurs	Opérateurs	Moments
A'	A'	A'	R_z ; T_x , T_y	M_z ; D_x , D_y
A''	A'	A''	R_x , R_y ; T_z	M_x , M_y ; D_z

On voit immédiatement que, quel que soit le type de transition envisagé, il est impossible d'obtenir simultanément un moment magnétique et un moment électrique de transition à la fois non nuls et non orthogonaux. Ce résultat, a fortiori valable pour les groupes de symétrie plus élaborés, montre que l'activité optique est intimement liée à l'absence de plan de symétrie dans la molécule.

B. Propriétés sub-macroscopiques du milieu.

A la différence $\Delta\varepsilon$ d'absorption des ondes circulaires gauche et droite précédemment établie correspond normalement, comme on le démontre aisément (6, 7, 8), une différence d'indices de réfraction $\Delta n = n_g - n_d$. La théorie électromagnétique classique fut longtemps incapable d'interpréter l'existence de cette biréfringence circulaire qui, nous le savons, explique le pouvoir rotatoire ; il est indispensable d'en exposer les raisons.

L'onde électromagnétique incidente est régie par les équations de Maxwell :

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{D} &= 0 & \operatorname{rot} \vec{E} &= -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \operatorname{div} \vec{B} &= 0 & \operatorname{rot} \vec{H} &= \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \end{aligned}\right\} \qquad (85)$$

Pour déterminer la réponse du milieu matériel, il est nécessaire de disposer d'un second groupe de relations, que nous nommerons les « relations matérielles ».

L'électromagnétisme classique considère un élément de volume dv, qui contient N_1 molécules et constitue en fait le « grain de matière » élémentaire de l'étude macroscopique du phénomène. Il règne dans dv les champs effectifs :

$$\left.\begin{aligned} \vec{E}' &= \vec{E} + \frac{4\pi}{3}\vec{P} = \vec{E} + \frac{4\pi N_1}{3}\vec{p} \\ \vec{H}' &= \vec{H} + \frac{4\pi}{3}\vec{M} = \vec{H} + \frac{4\pi N_1}{3}\vec{m} \end{aligned}\right\} \qquad (86)$$

où $\vec{P}$ et $\vec{M}$ sont respectivement les moments électrique et magnétique induits dans l'élément de volume par $\vec{E}$ et $\vec{H}$, $\vec{p}$ et m leurs homologues au niveau moléculaire, selon la théorie de Lorentz. On considère classiquement que :

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}' \qquad (87)$$

où α est la polarisabilité d'une molécule, négligeant comme il est d'usage le moment magnétique induit. Dans ces conditions :

$$\vec{p} = \alpha\left(\vec{E} + \frac{4\pi N_1}{3}\vec{p}\right)$$

$$= \frac{3\alpha}{3 - 4\pi N_1 \alpha}\vec{E}$$

$$\text{et } \vec{P} = \frac{3\alpha N_1}{3 - 4\pi N_1 \alpha}E$$

ce qui permet d'écrire finalement :

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = \frac{3 + 8\pi N_1 \alpha}{3 - 4\pi N_1 \alpha}\vec{E}$$

$$= \varepsilon \vec{E} \qquad (88)$$

$$\vec{B} = \vec{H}$$

Le système (88) constitue le système classique des relations matérielles du milieu, caractérisé par la polarisabilité scalaire α ; il permet de résoudre complètement le problème. Mais on trouve alors pour l'indice de réfraction n une seule solution, $n_g = n_d$; la théorie classique de Lorentz ne prévoit donc pas l'existence du pouvoir rotatoire. Il est d'ailleurs facile de voir pour quelle raison : la relation liant le champ effectif au moment induit est une simple proportionnalité, $\vec{p} = \alpha \vec{E}'$, valable pour une substance quelconque, active ou non ; nulle part ne figure le fait que le milieu puisse être asymétrique, chaque molécule composante

est considérée comme un point (donc dénuée de géométrie propre) dans l'élément de volume macroscopique dv. Pour rendre compte de l'activité optique éventuelle, il faut faire entrer en jeu les dimensions et la géométrie de la molécule, c'est-à-dire effectuer un développement limité des champs à l'intérieur de celle-ci. Le champ électromagnétique variant à la traversée de la molécule, la réponse de cette dernière variera conjointement.

C'est Rosenfeld (1) qui, pionnier en ce domaine, tint compte le premier des dimensions moléculaires, démontrant qu'il suffit d'adopter un développement au premier ordre, pour écrire la réponse d'une molécule sous la forme :

$$\left.\begin{aligned} \vec{p} &= \vec{E} - \frac{\beta}{c}\frac{\partial \vec{H'}}{\partial t} + \gamma \vec{H'} \\ \vec{m} &= \frac{\beta}{c}\frac{\partial \vec{E'}}{\partial t} + \gamma \vec{E'} \end{aligned}\right\}$$

où α reste la polarisabilité scalaire définie précédemment, γ est habituellement négligeable, cependant que β doit être doté d'un signe différent pour chacun des deux isomères optiques de la molécule, si cette dernière est dépourvue de plan de symétrie ; la réponse ainsi obtenue diffère donc bien selon la polarisation de l'onde incidente. Le coefficient β fut nommé par Rosenfeld la « polarisabilité rotatoire » de la substance.

Dans ces conditions les moments induits s'écrivent :

$$\left\{\begin{aligned} \vec{p} &= \alpha\left(\vec{E} + \frac{4\pi N_1}{3}\vec{p}\right) - \frac{\beta}{c}\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\ \vec{m} &= \frac{\beta}{c}\frac{\partial}{\partial t}\left(\vec{E} + \frac{4\pi N_1}{3}\vec{p}\right) \end{aligned}\right.$$

soit :
$$\left\{\begin{aligned} \vec{D} &= \vec{E} + 4\pi\vec{P} = \frac{3+8\pi N_1\alpha}{3-4\pi N_1\alpha}\vec{E} - \frac{12\frac{\beta}{c}\pi N_1}{3-4\pi N_1\alpha}\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\ \vec{B} &= \vec{H} + 4\pi\vec{M} = \vec{H} + \frac{12\frac{\beta}{c}\pi N_1}{3-4\pi N_1\alpha}\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \end{aligned}\right.$$

ou :
$$\left\{\begin{aligned} \vec{D} &= \varepsilon\vec{E} - g\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\ \vec{B} &= \vec{H} + g\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \end{aligned}\right. \qquad (89)$$

en posant $g = \frac{12\frac{\beta}{c}\pi N_1}{3-4\pi N_1\alpha}$, le facteur d'anisotropie du milieu. Le système (89) doit être considéré comme constituant les équations matérielles dans le cas d'une asymétrie moléculaire.

La résolution conjointe des deux systèmes (86) et (89) donne alors:

alors :
$$\left\{\begin{aligned} n_d &= \sqrt{\varepsilon} - 2\pi\nu g \\ n_g &= \sqrt{\varepsilon} + 2\pi\nu g \end{aligned}\right.$$

d'où : $n_g - n_d = 4\pi\nu\, g$, elle rend bien compte d'une différence d'indices droit et gauche, donc de l'existence du pouvoir rotatoire.

Condon (2,3) a ensuite relié les paramètres α et β aux forces oscillatrice et rotatoire introduites ci-dessus ; on trouve :

$$\left\{\begin{aligned} \alpha &= \frac{2}{3h}\sum_b \frac{S_{ba}\nu_{ba}}{\nu_{ba}^2 - \nu^2} \\ \beta &= \frac{c}{3\pi h}\sum_b \frac{R_{ba}}{\nu_{ba}^2 - \nu^2} \end{aligned}\right.$$

et le pouvoir rotatoire prend, loin des bandes d'absorption, la forme :

$$[M] = \frac{96\pi^2 N}{hc} \sum_b \frac{R_{ba}}{\nu_{ba}^2 - \nu^2} \qquad (90)$$

On reconnaît l'aspect familier de la relation de Drude.

Nous n'insisterons pas sur cet aspect de la question, fort bien développé dans les mémoires originaux de Condon, et, par ailleurs, moins intéressant pour nous, car le concept de probabilité de transition, tel que nous l'avons introduit au paragraphe II, est directement reliable aux fonctions d'onde moléculaire , d'une part, et au dichroïsme circulaire, d'autre part, donc bien plus général et fertile en renseignements structuraux.

Qu'il nous soit permis de répéter, toutefois, en le soulignant, le lien étroit du pouvoir rotatoire et de la variation du champ électromagnétique le long d'une molécule ; la nécessité d'inclure cette variation, qui équivaut à ne plus négliger les dimensions de la molécule devant la longueur d'onde lumineuse, est implicitement contenue dans le calcul des probabilités d'absorption effectué par nous au paragraphe II. Le concept sous-jacent nous paraît aussi fondamental que celui de l'asymétrie moléculaire, auquel il est étroitement associé.

C. Force oscillatrice et rotatoire.

Nous laisserons de côté, pour des impératifs de place, la présentation, désormais classique (9) des diverses grandeurs physiques, pouvoir rotatoire spécifique ou moléculaire, ellipticité, etc., qui sont utilisées par les expérimentateurs pour la nomenclature des spectres de dispersion rotatoire et de dichroïsme circulaire. Il est toutefois indispensable de rappeler les formules qui permettent de relier ces grandeurs à la force oscillatrice ou rotationnelle dans le cas particulier très important où les observables (ζ''), (ζ'), qui définissent les états stationnaires de la molécule sont composés d'un groupe (K, k) à valeurs propres discrètes, conjointement à une observable (x) à valeurs continues (ou discrètes très denses). Les transitions $(K, k, x) \longrightarrow (K', k', x')$ forment alors généralement une bande au voisinage de la fréquence ν $(K, k ; K', k')$ origine (c'est notamment le cas des bandes vibroniques étudiées plus loin) , et on a immédiatement :

$$S_{K,k \longrightarrow K',k'} = \left| \langle K,k \,|\, \vec{D} \,|\, K',k' \rangle \right|^2$$

$$= \frac{3hc\,10^3 \,\mathrm{Log}\,10}{8\pi^3 N} \int \varepsilon(\nu) \frac{d\nu}{\nu}$$

$$= 9{,}18.10^{-39} \int \varepsilon(\nu) \frac{d\nu}{\nu} \qquad (91)$$

$$R_{K,k \longrightarrow K',k'} = \langle K,k \,|\, \vec{D} \,|\, K',k' \rangle \cdot \langle K',k' \,|\, \vec{M} \,|\, K,k \rangle$$

$$= \frac{3hc\,10^3 \,\mathrm{Log}\,10}{32\pi^3 N} \int \Delta\varepsilon(\nu) \frac{d\nu}{\nu}$$

$$= 2{,}29.10^{-39} \int \Delta\varepsilon(\nu) \frac{d\nu}{\nu} \qquad (92)$$

Les relations (91) et (92) sont essentielles pour extraire des spectres expérimentaux les paramètres moléculaires R et S.

D. Les relations de Kramers-Kronig.

Nous formulerons simplement pour mémoire ces lois de transformation qui ont été longuement étudiées par Moffitt et Moscowitz ([8, 10]) ; elles ne sont finalement qu'une forme particulière des transformations de Hilbert valables pour tout système oscillant ([11]) :

$$[\varphi(\nu)] = \frac{2\nu^2}{\pi} \int_0^\infty \frac{[\theta(\nu')]}{\nu'(\nu'^2 - \nu^2)} \, d\nu' \qquad (93)$$

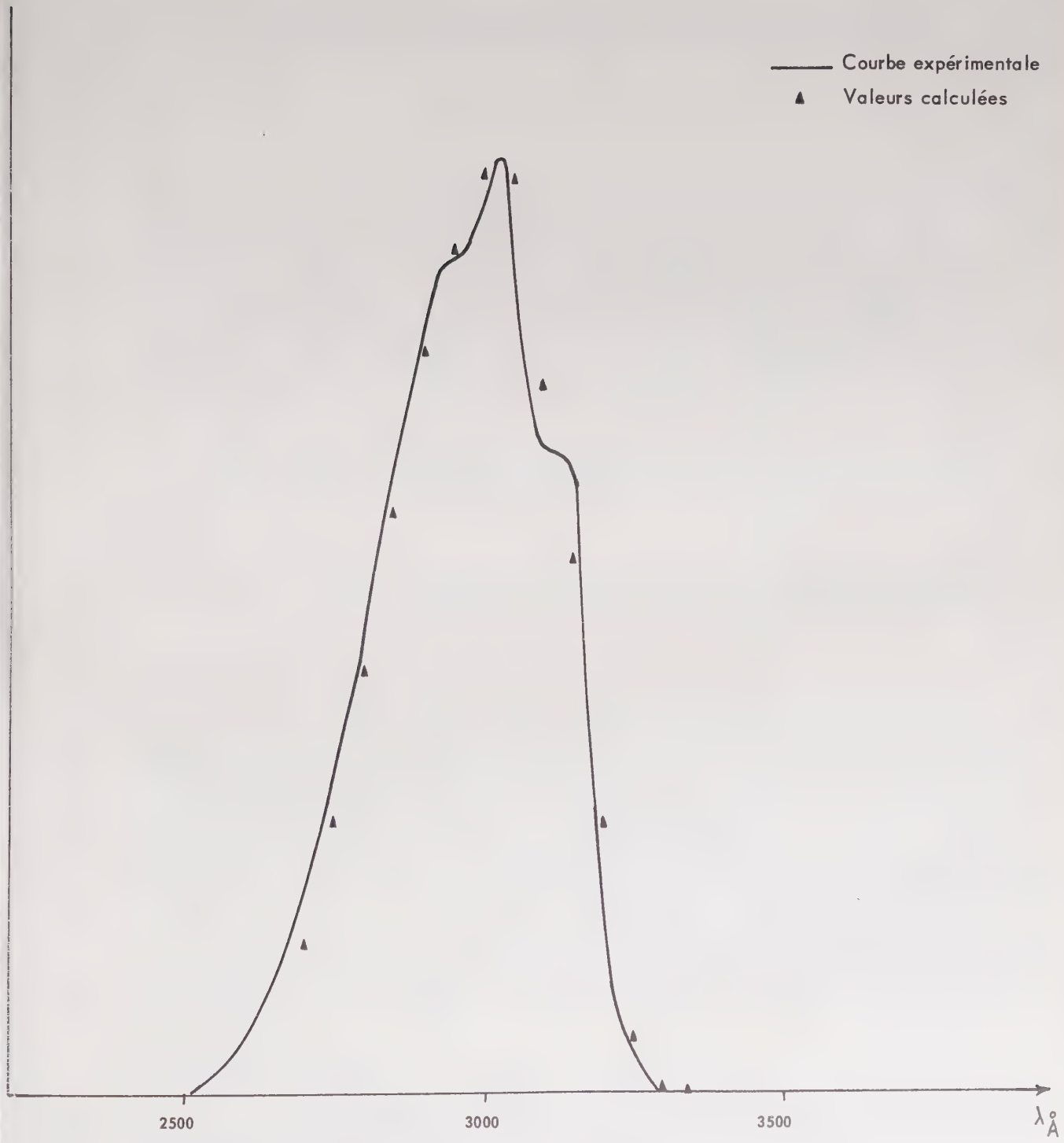
$$[\theta(\nu)] = -\frac{2\nu^3}{\pi} \int_0^\infty \frac{[\varphi(\nu')]}{\nu'^2(\nu'^2 - \nu^2)} \, d\nu' \qquad (94)$$

Notons qu'elles permettent de déduire les courbes de dichroïsme circulaire de celles de dispersion rotatoire et vice-versa, ce qui peut être fort utile dans certains cas. La figure 1 illustre la comparaison du spectre expérimental de dichroïsme circulaire du camphre avec la courbe déduite, par cette transformation, de la courbe réelle de dispersion rotatoire.

* * *

Figure 1

CAMPHRE - COMPARAISON DU D.C. AVEC LA TRANSFORMEE DE KRAMERS-KRONIG DE LA D.R.



Chapitre II

PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DU CARBONYLE VERS 3000 Å

Les composés carbonylés saturés, dont le squelette moléculaire ne comporte aucun groupement insaturé susceptible, par sa conjugaison avec le groupement carbonyle, de modifier notablement les propriétés de celui-ci, présentent des caractéristiques spectrales remarquables : en dehors de la bande d'absorption infrarouge à 1725 cm^{-1} , que ne concerne pas le présent travail et que nous aborderons seulement épisodiquement, il existe de nombreuses transitions spectrales dans l'ultraviolet. La plus notable, tout au moins compte tenu des appareils de mesure de routine dont disposent les chimistes organiciens, donne naissance vers 3000 Å à une bande d'absorption d'intensité faible dont l'existence constitue, conjointement avec la bande infrarouge précitée, l'une des caractérisations analytiques des dérivés carbonylés. Le phénomène d'absorption n'en est d'ailleurs pas la seule manifestation : les molécules asymétriques présentent également, aux mêmes longueurs d'onde, une bande de dichroïsme circulaire qui traduit leur activité optique.

Avant de bâtir une formulation quantative explicite des caractères essentiels des spectres correspondants, il est utile d'effectuer sur les éléments les plus simples de la série carbonylée, chez qui cette étude est la plus aisée, l'analyse des particularités observées.

1. LE SPECTRE D'ABSORPTION ULTRAVIOLETTE DU FORMALDEHYDE

A. A faible dispersion.

Les appareils de routine dont disposent les chimistes organiciens sont généralement trop peu dispersifs pour qu'on puisse distinguer dans toute leur finesse les détails des spectres observés, en particulier les raies dues aux transitions entre niveaux de rotation : pour une molécule aussi légère que le formaldéhyde, l'intervalle des raies est de l'ordre de 0,1 cm^{-1} ; un spectrographe du type Beckman DK 2 laisse passer autour de chaque longueur d'onde, du fait de sa largeur de fentes et de ses qualités optiques, une bande spectrale d'au moins 20 cm^{-1} si l'on opère dans les meilleures conditions. Les seules particularités observables sont, dans notre cas, une série de larges pics équidistants qui forment ce qu'il est convenu d'appeler la **structure fine** du spectre ; nous verrons plus loin qu'ils correspondent aux transitions entre niveaux vibrationnels.

La figure 2 représente le spectre obtenu pour le formaldéhyde en phase gazeuse, sous une pression de 40 mm Hg ; on remarque la série d'extrema, de hauteurs diverses, équidistants d'environ 1180 cm^{-1} qui, par leur similitude de forme , semblent la répétition d'un même motif à une échelle variable.

B. Sous forte dispersion.

Lorsqu'on opère beaucoup plus finement, en phase gazeuse à très faible pression dans de longues cuves de mesure, le spectre photographié à la sortie d'un spectrographe très dispersif permet de distinguer la plus grande partie des raies de rotation qui s'organisent en branches de

forme caractéristique. Ce travail avait fait l'objet de publications assez incohérentes ([12, 13, 14, 15]) jusqu'à la parution de la très brillante analyse rotationnelle de Dieke et Kistiakowsky[16], dont les résultats ont permis par la suite à Brand [17] de déterminer avec certitude la nature de la plupart des bandes observées. Nous allons donner ci-dessous, avec leur interprétation symbolique et leur intensité, la liste des bandes relevées dans les spectres du formaldéhyde (H_2CO) et du formaldéhyde deutéré (D_2CO) ; on note qu'elles se répartissent en deux familles nettement distinctes de bandes perpendiculaires, intenses, et parallèles, très faibles (*) .

H_2CO - Bandes perpendiculaires.

BANDE	FREQUENCE	INTERPRETATION	INTENSITE
A_o	28315	ν_o + **119**	m
B_o	29137	ν_o + **119** + **824**	m
A_1	29496	ν_o + **119** + 1180	F
C_o	29694	ν_o + **119** + 1379	f
B_1	30343	ν_o + **119** + **824** + 1180	m
A_2	30659	ν_o + **119** + 2 × 1180	F
C_1	30875	ν_o + **119** + 1379 + 1180	f
E_o	31187	ν_o + **119** + 2872	f
B_2	31533	ν_o + **119** + **824** + 2 × 1180	F
A_3	31804	ν_o + **119** + 3 × 1180	F
F_o	32004	ν_o + **119** + **824** + 2872	f
E_1	32363	ν_o + **119** + 2872 + 1180	m
B_3	32701	ν_o + **119** + **824** + 3 × 1180	FF
A_4	32930	ν_o + **119** + 4 × 1180	FF
F_1	33168	ν_o + **119** + **824** + 2872 + 1180	m
E_2	33536	ν_o + **119** + 2872 + 2 × 1180	FF
B_4	33868	ν_o + **119** + **824** + 4 × 1180	FF
A_5	34035	ν_o + **119** + 5 × 1180	FF

Bandes parallèles.

a_o	28196		f
b_o	28736	ν_o + **540**	f
a_1	29368	ν_o + 1180	f
b_1	29923	ν_o + **540** + 1180	f
d_o	30054	ν_o + **540** + 1379	f
a_2	30524	ν_o + 2 × 1180	f

(*) **Bandes perpendiculaires** ou parallèles selon que le moment de transition est perpendiculaire ou parallèle à l'axe de symétrie.

D_2CO - Bandes perpendiculaires.

BANDE	FREQUENCE	INTERPRETATION	INTENSITE
A_o	28377	ν_o + 88	m
B_o	28981	ν_o + 88 + 604	m
A_1	29553	ν_o + 88 + 1176	F
B_1	30159	ν_o + 88 + 604 + 1176	F
E_o	30455	ν_o + 88 + 2078	f
A_2	30710	ν_o + 88 + 2 × 1176	FF
X_o	30945	ν_o + 88 + 604 + 2 × 982	f
F_o	31053	ν_o + 88 + 604 + 2078	f
B_2	31319	ν_o + 88 + 604 + 2 × 1176	FF
E_1	31616	ν_o + 88 + 2078 + 1176	f
A_3	31853	ν_o + 88 + 3 × 1176	FF
X_1	32122	ν_o + 88 + 604 + 2 × 982 + 1176	m
F_1	32229	ν_o + 88 + 604 + 2078 + 1176	f
B_3	32455	ν_o + 88 + 604 + 3 × 1176	FF
E_2	32754	ν_o + 88 + 2078 + 2 × 1176	m
A_4	32970	ν_o + 88 + 4 × 1176	FFF
X_2	33284	ν_o + 88 + 604 + 2 × 982 + 2 × 1176	F
F_2	33380	ν_o + 88 + 604 + 2078 + 1176	f
B_4	33583	ν_o + 88 + 604 + 4 × 1176	FF
E_3	33876	ν_o + 88 + 2078 + 3 × 1176	m
A_5	34082	ν_o + 88 + 5 × 1176	FF

Bandes parallèles.

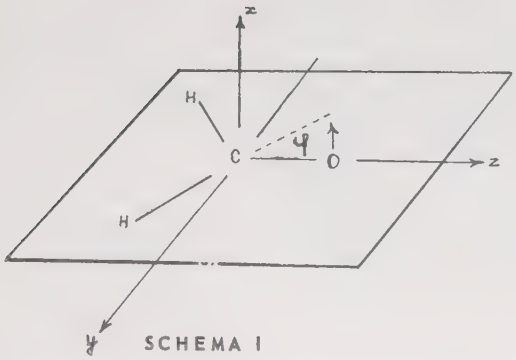
a_o	28309	ν_o	f
b_o	28695	ν_o + 386	f
x_o	29081	ν_o + 88 + 704	ff
d_o	29684	ν_o + 386 + 982	f
b_1	29869	ν_o + 386 + 1176	f
x_1	30244	ν_o + 88 + 704 + 1176	ff
b_2	31025	ν_o + 386 + 2 × 1176	f
x_2	31390	ν_o + 88 + 704 + 2 × 1176	ff

où les symboles d'intensité signifient : ff = très faible
f = faible
m = moyen
F = fort
FF = très fort

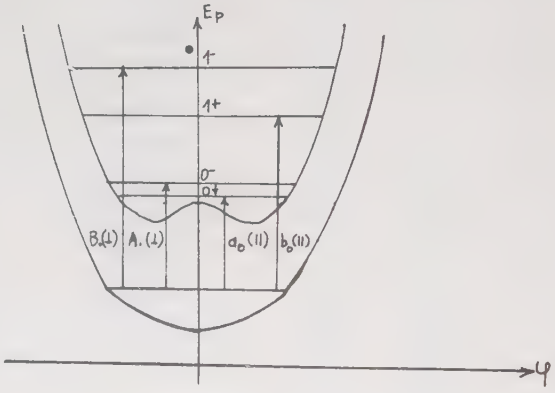
Les figures 3 et 4 montrent comment, dans les deux cas, ces bandes s'organisent en progressions d'où ont été tirées les diverses décompositions.

Il est nécessaire d'expliquer quelque peu la manière dont interviennent les vibrations de la molécule dans l'état excité ; nous montrerons au chapitre IV que les états électroniques entre lesquels se produit la transition spectrale étudiée appartiennent respectivement, le fondamental à la représentation A_1, l'excité à la représentation A_2 du groupe de symétrie C_{2v} qu'impose la géométrie de la molécule. La transition $A_1 \rightarrow A_2$ est normalement interdite par les règles de sélection qui régissent les transitions de dipôle électrique, les plus importantes en intensité ; elle devient toutefois partiellement permise si l'on fait intervenir une vibration non totalement symétrique, à laquelle se superposent naturellement, sans modifier les règles de sélection, les vibrations totalement symétriques.

Dans le cas du formaldéhyde, la vibration perturbatrice est la vibration notée ν_6 , « hors-du-plan », qui vient, comme l'indique le schéma I, écarter l'atome d'oxygène d'un angle φ hors du plan moléculaire yz ; appartenant au type b_2 , elle donne naissance à un moment de transition dirigé suivant l'axe y, ce que confirme l'examen de la structure rotationnelle des bandes perpendiculaires. Cependant, loin d'être harmonique, elle présente une courbe d'énergie à deux minima (schéma II) symétriques par rapport au plan moléculaire : l'état excité n'est pas plan dans sa position d'équilibre, mais pyramidal, l'angle d'équilibre φ_e valant 27° environ, d'après les moments d'inertie extraits des constantes de rotation ; la barrière de potentiel qui s'oppose au retournement est à peu près 700 cm^{-1} ; il y a là un exemple remarquable d'abaissement d'énergie d'un niveau par destruction partielle de la symétrie moléculaire. La conséquence essentielle est la levée de la dégénérescence double des niveaux de l'oscillateur harmonique ; chacun se dédouble en états notés + ou - selon la symétrie de la fonction d'onde vibrationnelle correspondante, et les transitions rendues permises issues d'un état vibrationnel non excité aboutiront non plus à des niveaux impairs de la vibration ν_6 de l'état excité, mais à des niveaux de type 0^- , 1^- ,etc., ce qu'indique le schéma II, devenu désormais classique.

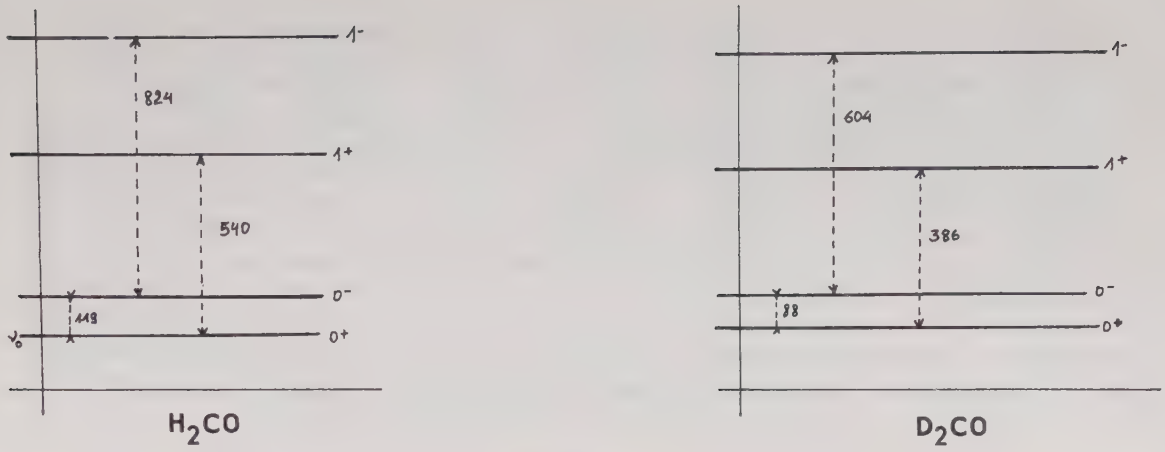


SCHEMA I



SCHEMA II

Le schéma III ci-dessous présente les intervalles d'énergie des premiers niveaux de la vibration ν_6 , tels qu'on peut les extraire des termes spectroscopiques énumérés ci-dessus :



SCHEMA III

On voit que, loin d'être équidistants comme dans un oscillateur harmonique, les niveaux sont assez irrégulièrement espacés ; Brand a proposé de prendre pour valeur de l'énergie de la transition $A_1 \longrightarrow A_2$ (fréquence dite O - O) la demi-somme des énergies des transitions aboutissant aux niveaux O^+ et O^- c'est-à-dire des fréquences des raies a_o et A_o des spectres ; cette définition présente un certain inconvénient, car les valeurs trouvées ainsi pour H_2CO et D_2CO, qui devraient être égales, sont en fait 28257 et 28343 cm^{-1} respectivement. Il est probable qu'en réalité la perturbation des niveaux est loin d'être linéaire, ce qui explique l'écart observé ; dans tout ce qui va suivre nous adopterons, avec toutes les réserves qui s'imposent, la valeur 28257 cm^{-1} comme énergie de la transition.

Il se superpose naturellement, comme nous l'avons prévu plus haut, à la vibration ν_6 toutes les vibrations totalement symétriques, de type a_1 , dont nous donnons ci-dessous les fréquences pour H_2CO et D_2CO , aussi bien dans l'état électronique excité que dans le fondamental (18). Ces trois autres vibrations donnent naissance aux progressions observées.

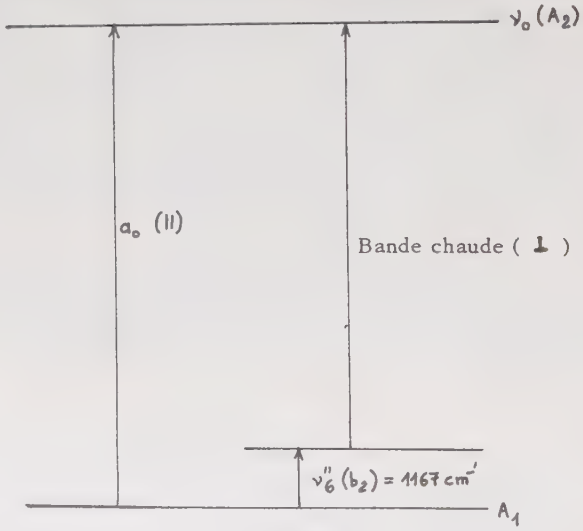
Vibration	Etat excité	Etat fondamental	Etat excité	Etat fondamental
ν_1 (a_1)	1180	1744	1176	1700
ν_2 (a_1)	2872	2780	2078	2056
ν_3 (a_1)	1379	1503	982	1106
	H_2CO		D_2CO	

Il est remarquable que les deux vibrations ν_4 et ν_5 de type b1 prévues par la théorie et observées dans l'état fondamental aux fréquences :

Vibrations	H_2CO	D_2CO
ν_4 (b_1)	2874	2160
ν_5 (b_1)	1280	990

n'apparaissent pas dans l'état excité (*) ; elles donneraient naissance à un moment de transition dirigé suivant l'axe x, mais toutes les bandes perpendiculaires d'intensité notable sont polarisées dans la direction y . Nous évoquerons longuement ce fait au chapitre IV.

L'existence des bandes parallèles, en principe interdites, a soulevé de longues controverses. Sidman, avant d'opter pour l'interprétation aujourd'hui admise [20], avait proposé une explication partielle basée sur l'interaction des niveaux électroniques avec les niveaux de rotation [19]. Une étude récente de Callomon et Innes [21] est heureusement venue trancher définitivement la question : on observe à une fréquence inférieure à celle des bandes parallèles une bande « chaude » très peu intense, issue d'un niveau vibrationnel excité de l'état électronique fondamental; l'examen de sa structure, qui est perpendiculaire, montre que la vibration fondamentale en jeu est la vibration « hors-du-plan » ν_6 (b_2) dont la fréquence est, dans l'état fondamental, 1167 cm^{-1} . La somme des fréquences de ν_6 et de la bande chaude est bien 28200 cm^{-1} environ, fréquence de la bande a_o parallèle. On voit, comme l'indique le schéma IV, que l'état excité non perturbé peut s'atteindre par deux voies différentes, la voie directe personnifiée par la bande parallèle a_o , et la voie indirecte utilisant la vibration ν''_6 (b_2) de l'état fondamental et la bande chaude perpendiculaire. On démontre ainsi complètement l'appartenance de l'état excité à la représentation A_2 . La seule manière d'expliquer l'existence des bandes parallèles est de remarquer que si la transition $A_1 \rightarrow A_2$ est interdite du point de vue du dipôle électrique, elle est permise par les règles de sélection du moment magnétique ; les bandes parallèles correspondent alors aux transitions de dipôle magnétique qui aboutissent aux niveaux vibrationnels symétriques indiqués sur le schéma II.



SCHEMA IV

L'examen de l'intensité des bandes [21], comme l'existence reconnue du moment magnétique de transition, qui intervient de manière essentielle dans le phénomène de dichroïsme circulaire, viennent asseoir définitivement cette interprétation. Notons avec Callomon et Innes que ceci constitue le premier exemple authentiquement observé d'une transition de moment magnétique.

(*) A part peut-être dans les bandes parallèles x de D_2CO, mal étudiées du fait de leur faible intensité.

C. Finesse des bandes observées sous faible dispersion.

Les fréquences spectrales indiquées plus haut sont relatives aux origines des bandes dont les raies de rotation composantes s'étalent principalement à des fréquences plus élevées ; à chaque transition entre niveaux de vibration va correspondre à faible dispersion une bande large d'environ 400 cm^{-1}, dont le maximum est décalé vers les fréquences supérieures à l'origine de la bande (nous préciserons d'ailleurs au chapitre VII le calcul des contours de bandes). Les figures 5 et 6 permettent de comparer les fréquences spectrales aux divers pics de structure fine, soit directement, soit après un décalage égal à la demi-largeur d'une bande ; l'examen de la figure 6 notamment, qui est consacrée au formaldéhyde, prouve que la structure fine observée est due, comme l'a suggéré Worden (22), à un groupement particulier des niveaux au voisinage des raies de la progression d'origine A_o, basée sur la fréquence 1180 cm^{-1} d'élongation du carbonyle (raies A_i); ces dernières fournissent la majeure partie de l'intensité observée.

Deux conclusions en découlent :

a) Il n'est pas obligatoire que ce groupement particulier persiste aussi nettement pour d'autres corps ; la figure 7, consacrée au cas du formaldéhyde deutéré (pour lequel nous ne pouvons malheureusement présenter de spectre à faible dispersion), le prouve : les raies A_i et B_i sont maintenant assez régulièrement espacées, ce qui supprime la possibilité d'observer une structure fine. L'altération du groupement des bandes est ici essentiellement due à la modification de l'écart des niveaux 0^- et 1^-, qui passe de 824 cm^{-1} (H_2CO) à 604 cm^{-1} (D_2CO); elle provient, toutes choses restant égales par ailleurs, de l'effet de masse introduit par le deutérium.

b) Alors que les bandes perpendiculaires, qui constituent l'ossature du spectre d'absorption, et qui correspondent aux transitions de dipôle électrique rendues partiellement permises par la vibration ν_6, ont une structure fort complexe qui fait intervenir à la fois les deux niveaux 0^- et 1^- de ν_6 et les trois vibrations totalement symétriques de type a_1 ($\nu_1 = 1180$ cm^{-1}, $\nu_2 = 1379$ cm^{-1}, $\nu_3 = 2872$ cm^{-1}); les bandes parallèles, permises par le moment magnétique, présentent une structure beaucoup plus simple, les seules transitions vraiment notables correspondant à une progression basée sur la vibration ν_1. Ce fait se comprend aisément si l'on songe que, pour une transition interdite, toute vibration susceptible, par la distorsion qu'elle introduit dans la symétrie moléculaire, de lever partiellement l'interdiction, va donner une contribution à l'intensité spectrale ; au contraire, une transition permise ne sera réellement influencée, pour imposer à son spectre ses caractéristiques principales, que par celles des vibrations totalement symétriques qui touchent directement à la géométrie du système électronique. Nous reviendrons plusieurs fois sur ce fait dans le courant des prochains chapitres. Notons seulement que, dans le cas des bandes parallèles, l'essentiel de la structure est constitué par la progression de fréquence 1180 cm^{-1} issue de la bande a_o ; les bandes b_i, issues du niveau 1^+, sont bien plus faibles, comme il se doit, et seules des circonstances très exceptionnelles pourront leur fournir quelque importance (cf. chap. VI).

Qu'il nous soit enfin permis de signaler au lecteur un trait assez particulier des bandes perpendiculaires : parmi ces dernières, A_o présente une intensité extrêmement faible relativement aux autres et n'apparaît pratiquement pas dans le spectre à faible dispersion, qui ne débute qu'avec A_1 (augmentée d'ailleurs de B_o) ; celle-ci, de son côté, est suffisamment peu nette pour sembler un simple contrefort de la bande A_2, laquelle acquiert par ce fait une largeur inhabituelle aux yeux d'un observateur non averti.

II. LE SPECTRE DE L'ACETALDEHYDE

A faible dispersion il constitue la figure 8 jointe qui, on le voit, présente une remarquable analogie avec celle du formaldéhyde.

Il n'existe pas d'analyse satisfaisante de la structure rotationnelle observée à grande dispersion, car le travail de Rao ([23]) présente certaines erreurs d'interprétation relevées par Innes et Giddings ([24]). Notons simplement que ces derniers, étudiant le spectre obtenu à faible dispersion, ont montré que toutes les bandes importantes ont pour origine l'état vibrationnel le plus bas du niveau électronique fondamental ; comme pour le formaldéhyde, les bandes chaudes sont pratiquement indétectables dans ces conditions expérimentales, et l'origine de la transition se trouve, contrairement à ce que suppose Rao, vers 28200 cm^{-1} également. Les fréquences principales qui ressortent de l'examen du spectre sont celles d'élongation du carbonyle, $\nu_4 = 1180\ cm^{-1}$ (progressions de fréquences $\nu_4 = 1180 - 6\nu'^2$ environ) et de torsion «hors-du-plan», $\nu_6 \# 480\ cm^{-1}$, dans l'état excité.

On voit que le passage du formaldéhyde à l'acétaldéhyde, c'est-à-dire du groupe de symétrie C_{2v} au groupe C_s, ne modifie pas les caractéristiques spectrales, d'une part, et que, d'autre part, la rotation du groupement CH_3 autour de la liaison C-C s'effectue suffisamment librement pour n'introduire aucune complication dans le spectre. Kilb, Lin et Wilson ([25]) ont étudié à la fois théoriquement et expérimentalement la barrière de potentiel qui s'oppose à cette rotation ; très basse, les transitions entre les niveaux supplémentaires qu'elle introduit n'ont lieu qu'aux fréquences de l'infrarouge très lointain et l'effet produit est indétectable aux longueurs d'onde ultraviolettes où nous nous plaçons.

Effet de la deutération.

Comme pour le formaldéhyde, le remplacement de l'hydrogène par le deutérium provoque un élargissement des bandes de la structure fine, qui disparaît ainsi progressivement. Les figures 9 et 10 montrent les spectres obtenus en phase gazeuse par Worden ([22]) pour l'acétaldéhyde monodeutéré (CH_3CDO) et l'acétaldéhyde tétradeutéré (CD_3CDO). En l'absence d'une analyse vibrationnelle complète, il est difficile de préciser cependant si le mécanisme d'estompement de la structure fine est le même que précédemment.

III. LE SPECTRE D'ABSORPTION ULTRAVIOLETTE DE L'ACETONE

A. A faible dispersion.

Le lecteur trouvera ci-joint (figures 11 et 12) les spectres obtenus en phase gazeuse et en solution dans le n-hexane. On voit que la structure fine observée jusqu'ici disparaît presque complètement ; on ne la rétablit que par un abaissement convenable de la température ; la position des pics principaux et l'allure générale du spectre sont alors les mêmes que pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde.

B. Sous forte dispersion.

Comme pour l'acétaldéhyde, il n'existe aucune analyse vibrationnelle ou rotationnelle convenable et récente ; d'ailleurs le grand nombre des raies de rotation mises en jeu et leur chevauchement rend très difficile une telle analyse. Une très ancienne publication de Noyes, Duncan et Manning ([26]) fournit cependant la position des origines des principales bandes comprises entre 30500 et 33000 cm^{-1}, région où apparaissent normalement les bandes que nous avions nommées A_2 et A_3 dans le cas du formaldéhyde. Malgré la grande complexité du spectre due à la multiplication des transitions, il est possible de mettre en évidence dans ces données un ensemble de progressions bien nettes, dont nous présentons (sous toutes réserves étant donné l'ancienneté de la publication) la liste et l'interprétation :

Bandes perpendiculaires :

BANDE	FREQUENCE	INTERPRETATION
A_o	30682	$\nu_t + \underline{124} + 2 \times 1180$
A_1	30895	$\nu_t + \underline{124} + 213 + 2 \times 1180$
B_o	30925	$\nu_t + \underline{124} + \underline{243} + 2 \times 1180$
A_2	31111	$\nu_t + \underline{124} + 2 \times 213 + 2 \times 1180$
B_1	31151	$\nu_t + \underline{124} + \underline{243} + 1 \times 213 + 2 \times 1180$
A_3	31325	$\nu_t + \underline{124} + 3 \times 213 + 2 \times 1180$
B_2	31362	$\nu_t + \underline{124} + \underline{243} + 2 \times 213 + 2 \times 1180$
A_4	31529	$\nu_t + \underline{124} + 4 \times 213 + 2 \times 1180$
B_3	31568	$\nu_t + \underline{124} + \underline{243} + 3 \times 213 + 2 \times 1180$
A_5	31727	$\nu_t + \underline{124} + 5 \times 213 + 2 \times 1180$
B_4	31798	$\nu_t + \underline{124} + \underline{243} + 4 \times 213 + 2 \times 1180$
A_6	31934	$\nu_t + \underline{124} + 6 \times 213 + 2 \times 1180$
B_5	32007	$\nu_t + \underline{124} + \underline{243} + 5 \times 213 + 2 \times 1180$
A'_1	32093	$\nu_t + \underline{124} + 213 + 3 \times 1180$
B'_o	32131	$\nu_t + \underline{124} + \underline{243} + 3 \times 1180$
A_7	32153	$\nu_t + \underline{124} + 7 \times 213 + 2 \times 1180$
B_6	32213	$\nu_t + \underline{124} + \underline{243} + 6 \times 213 + 2 \times 1180$
A'_2	32304	$\nu_t + \underline{124} + 2 \times 213 + 3 \times 1180$
A_8	32375	$\nu_t + \underline{124} + 8 \times 213 + 2 \times 1180$
B_7	32434	$\nu_t + \underline{124} + \underline{243} + 7 \times 213 + 2 \times 1180$
A'_3	32502	$\nu_t + \underline{124} + 3 \times 213 + 3 \times 1180$
B'_2	32569	$\nu_t + \underline{124} + \underline{243} + 2 \times 213 + 3 \times 1180$
B_8	32653	$\nu_t + \underline{124} + \underline{243} + 8 \times 213 + 2 \times 1180$
A'_4	32722	$\nu_t + \underline{124} + 4 \times 213 + 3 \times 1180$
B'_3	32785	$\nu_t + \underline{124} + \underline{243} + 3 \times 213 + 3 \times 1180$

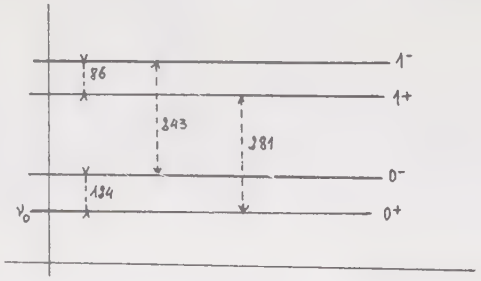
Bandes parallèles

a_o	30558	$\nu_t + 2 \times 1180$
a_1	30780	$\nu_t + 1 \times 213 + 2 \times 1180$
b_o	30839	$\nu_t + \underline{281} + 2 \times 1180$
a_2	30985	$\nu_t + 2 \times 213 + 2 \times 1180$

BANDE	FREQUENCE	INTERPRETATION
b_1	31052	$\nu_0 + \underline{281} + 1 \times 213 + 2 \times 1180$
a_3	31205	$\nu_0 + 3 \times 213 + 2 \times 1180$
b_2	31262	$\nu_0 + \underline{281} + 2 \times 213 + 2 \times 1180$
a_4	31423	$\nu_0 + 4 \times 213 + 2 \times 1180$
b_3	31471	$\nu_0 + \underline{281} + 3 \times 213 + 2 \times 1180$
b_4	31682	$\nu_0 + \underline{281} + 4 \times 213 + 2 \times 1180$
b_5	31898	$\nu_0 + \underline{281} + 5 \times 213 + 2 \times 1180$
a'_1	31971	$\nu_0 + 1 \times 213 + 3 \times 1180$
b'_o	32045	$\nu_0 + \underline{281} + 3 \times 1180$
b'_1	32261	$\nu_0 + \underline{281} + 1 \times 213 + 3 \times 1180$
a'_3	32401	$\nu_0 + 3 \times 213 + 3 \times 1180$
b'_2	32478	$\nu_0 + \underline{281} + 2 \times 213 + 3 \times 1180$
a'_4	32605	$\nu_0 + 4 \times 213 + 3 \times 1180$
b'_3	32688	$\nu_0 + \underline{281} + 3 \times 213 + 3 \times 1180$
b'_4	32882	$\nu_0 + \underline{281} + 4 \times 213 + 3 \times 1180$

On observe toujours la vibration d'élongation $\nu_4 = 1180\ cm^{-1}$ et ses progressions remarquées dans les deux cas précédents ; de même $\nu_0 = 28198\ cm^{-1}$ qu'on peut favorablement comparer à la valeur $28196\ cm^{-1}$ qui correspond au formaldéhyde. L'énergie de la transition électronique reste toujours très proche de $28257\ cm^{-1}$; il est à noter que, pour l'acétaldéhyde, Innes et Giddings proposent également, en dehors de l'argument tiré de la comparaison des origines de bandes, une valeur voisine ($28100\ cm^{-1}$) qui correspond au point de croisement des spectres de fluorescence et d'absorption ; cette dernière serait l'énergie « vraie » de la transition, l'écart par rapport à la fréquence $28257\ cm^{-1}$ équivalant à l'énergie de point zéro de la vibration.

Les séparations des premiers niveaux de celle-ci s'extraient immédiatement des données spectrales : On remarque la diminution progressive de l'intervalle $1^+ - 1^-$, qui passe de $403\ cm^{-1}$ (H_2CO) à $306\ cm^{-1}$ (D_2CO), puis $86\ cm^{-1}$ (acétone), celui de $O^+ - O^-$ variant peu. Il semble que la substitution progressive de carbonyle rende de moins en moins sensible, par la masse des substituants introduits, l'effet de la barrière de potentiel de retournement autour du plan yz moléculaire.



C. Finesse du spectre.

Il ne nous a pas été possible de munir de son intensité estimée chacune des bandes spectrales énumérées ci-dessus, comme nous l'avions fait précédemment pour le formaldéhyde. Cependant, par analogie avec ce dernier, nous avons reporté sous le spectre d'absorption de l'acétone, après décalage d'une demi-largeur de bande, les diverses origines vibrationnelles, en munissant

les plus importantes de l'intensité qu'elles auraient dans le formaldéhyde (bandes A_o , B_o , A'_1 , B'_o) ; on observe alors le plus nettement que chaque bande principale de la progression basée sur la fréquence 1180 cm^{-1} à partir de A_o (ou B_o) est accompagnée d'une série de bandes « satellites » plus faibles, équidistantes de 213 cm^{-1}, qui, s'insérant entre les grandes bandes principales, viennent estomper la structure fine, qui serait analogue, sans cela, à celle du formaldéhyde ; l'estompement possède donc une cause entièrement différente de celle observée pour le formaldéhyde deutéré : il n'y a pas ici d'espacement régulier des bandes A et B, par altération des niveaux de la vibration ν_6 , mais au contraire resserrement de ces derniers (donc affinement de la structure) et superposition de bandes nouvelles.

L'étude de l'influence de la température (figure 12) montre d'ailleurs combien l'intensité des bandes y est sensible ; ce fait, et la faible valeur (213 cm^{-1}) des fréquences correspondantes, conduisent à penser que les bandes additionnelles sont créées par la rotation génée des groupements CH_3 autour des liaisons C - C. L'empêchement à la libre rotation, très faible dans le cas de l'acétaldéhyde, serait ici puissamment augmenté par l'interaction propre des CH_3 ; une étude est actuellement en cours dans notre laboratoire pour déterminer dans cette hypothèse, par la méthode de Kilb, Lin, Wilson déjà citée, la barrière de potentiel correspondante. Il est d'ailleurs remarquable que la molécule, isomère, d'aldéhyde propionique, où les masses en jeu sont au total les mêmes que dans l'acétone, mais où les conditions de rotation interne sont présumées analogues à celles de l'acétaldéhyde, présente (figure 13) un spectre d'absorption identique par sa finesse à ce dernier et à celui du formaldéhyde ; pourtant la destruction du groupe de symétrie C_{2v} de la molécule, au profit du groupe C_s est ici encore plus grande, au contraire de ce qui a lieu pour l'acétone.

* * *

Figure 2

ABSORPTION ULTRAVIOLETTE DU FORMALDEHYDE (Phase gazeuse)

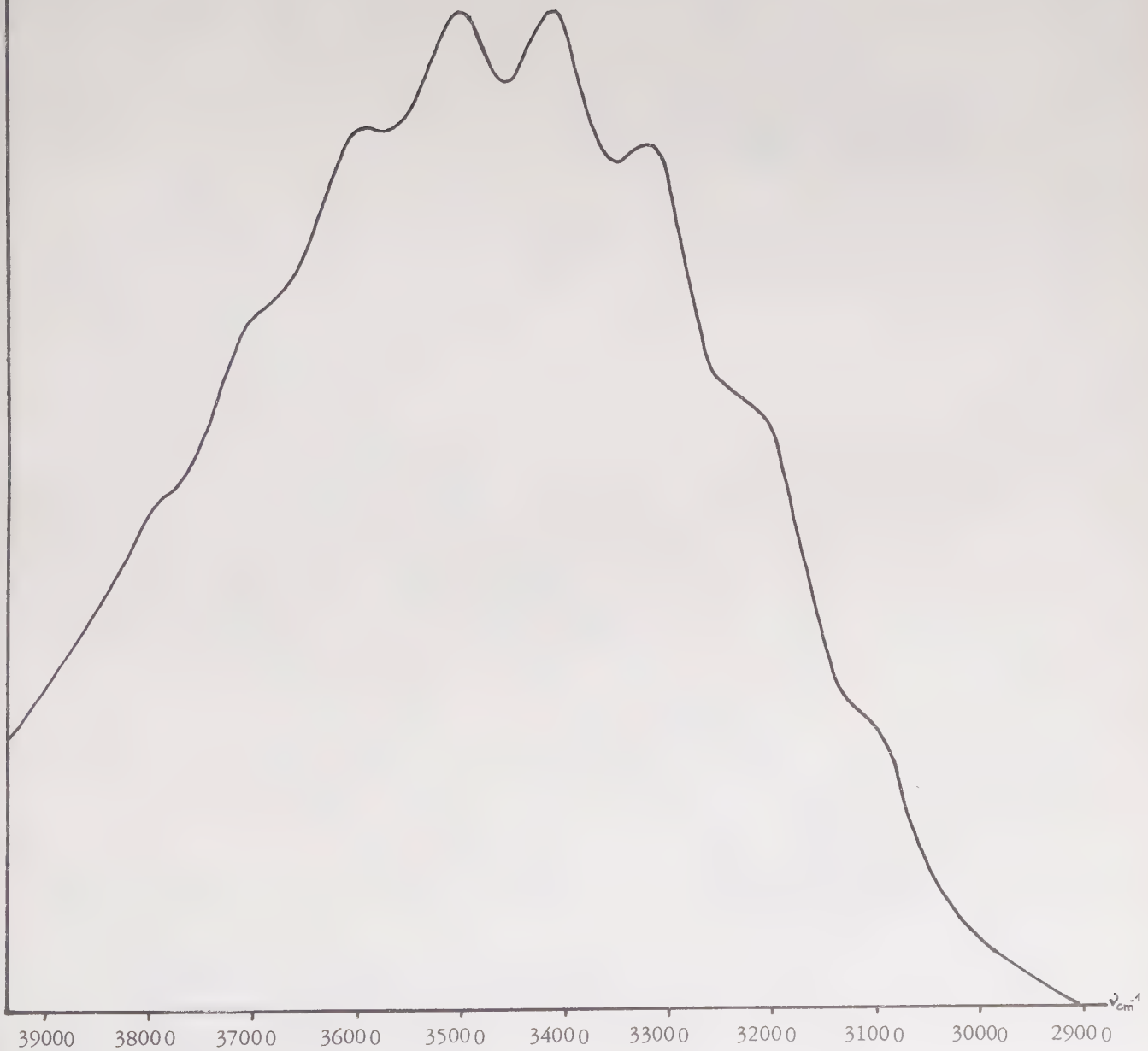


Figure 3

PROGRESSIONS VIBRATIONNELLES : H_2CO

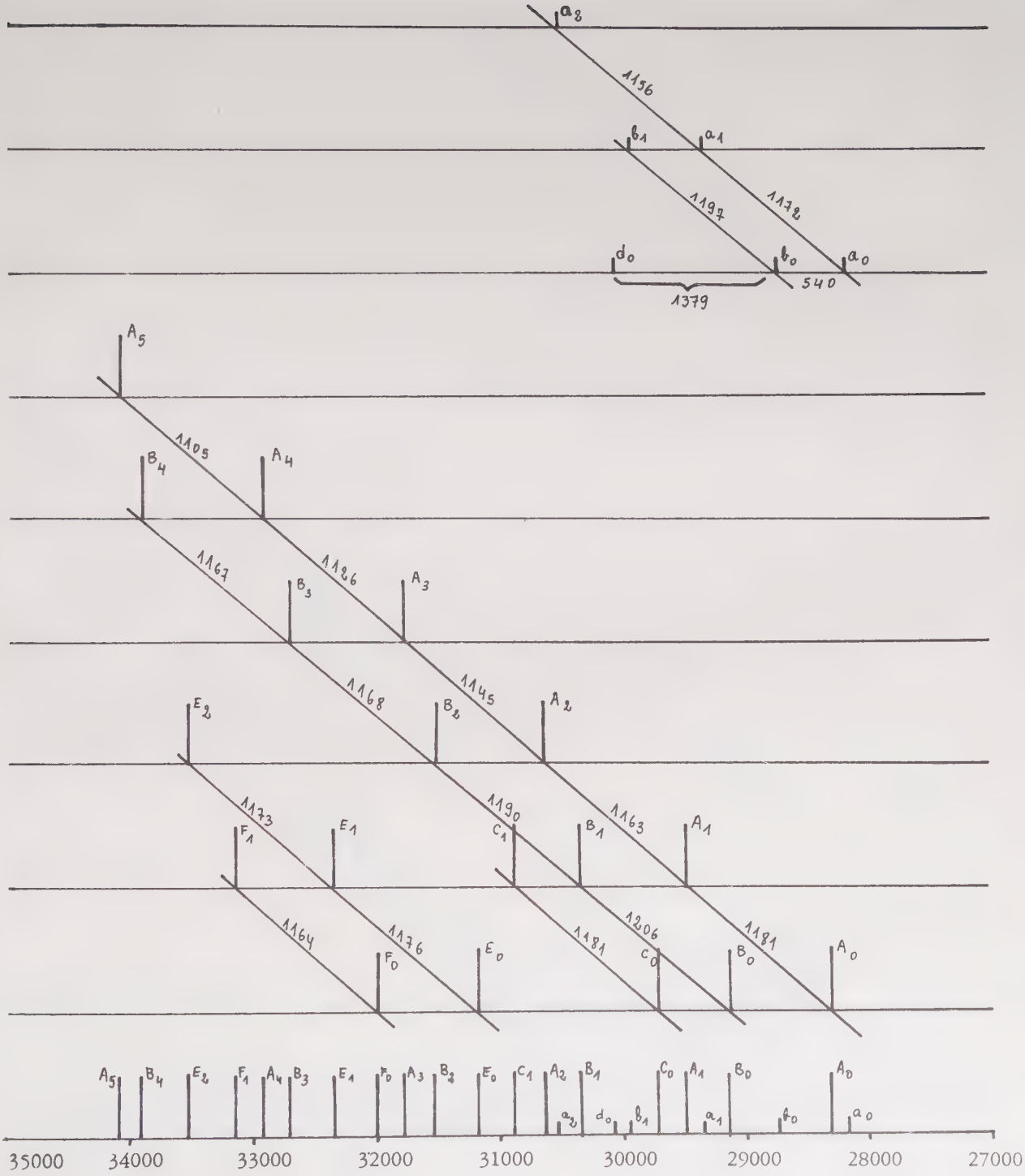


Figure 4

PROGRESSIONS VIBRATIONNELLES : D_2CO

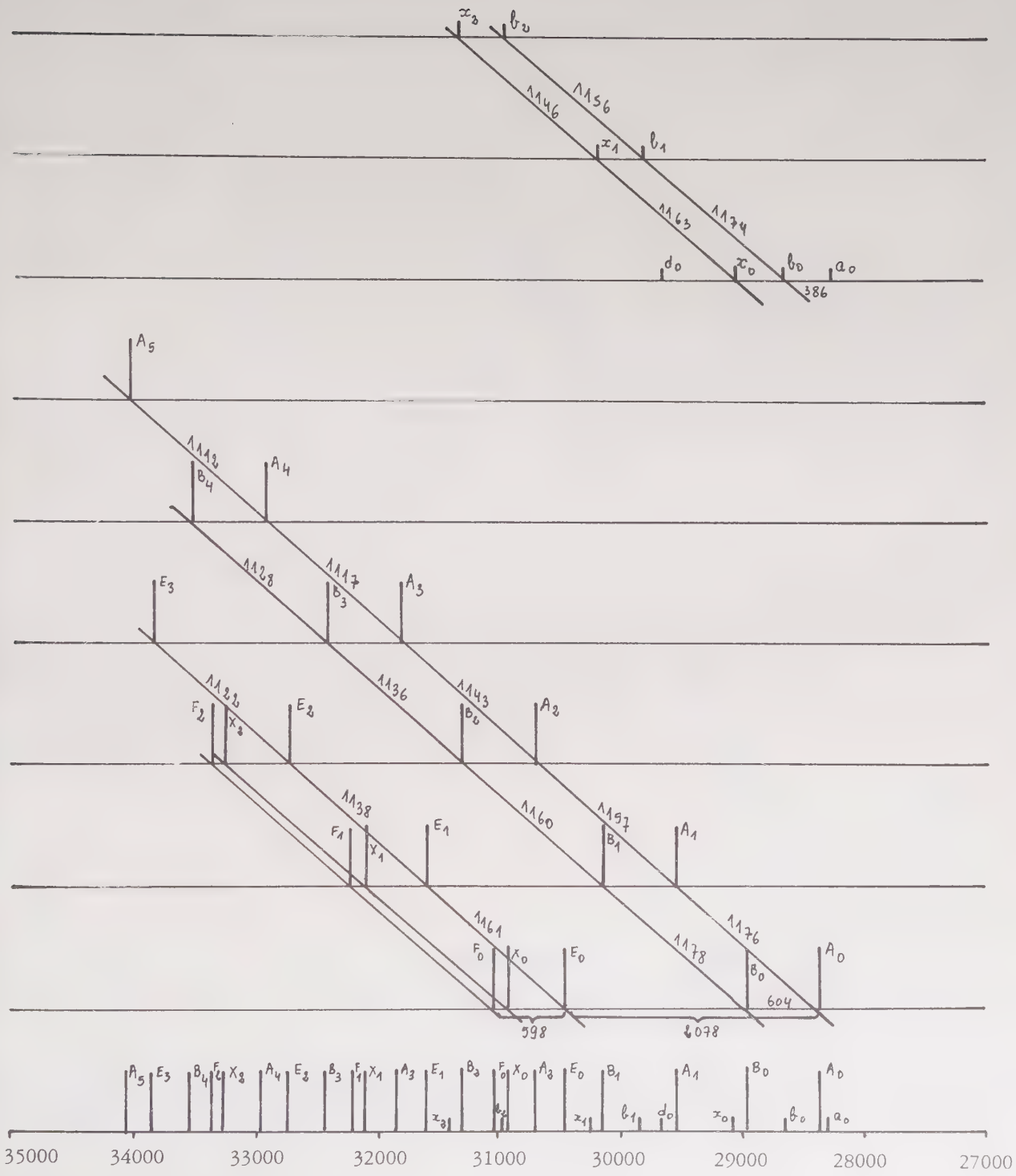


Figure 5

H_2CO - CORRESPONDANCE DES FREQUENCES, AVANT DEPLACEMENT

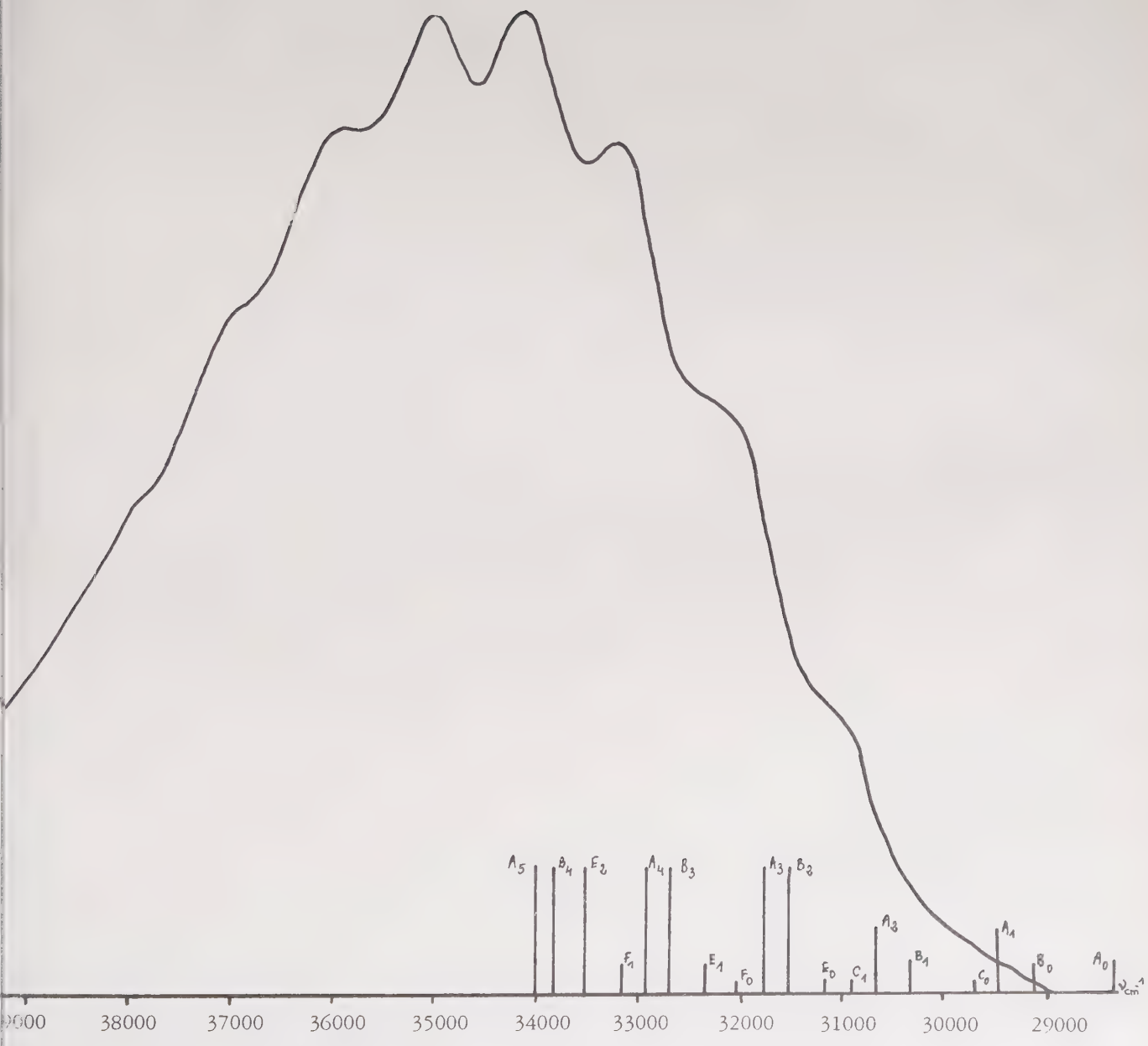


Figure 6

H_2CO - CORRESPONDANCE DES FREQUENCES, APRES DEPLACEMENT

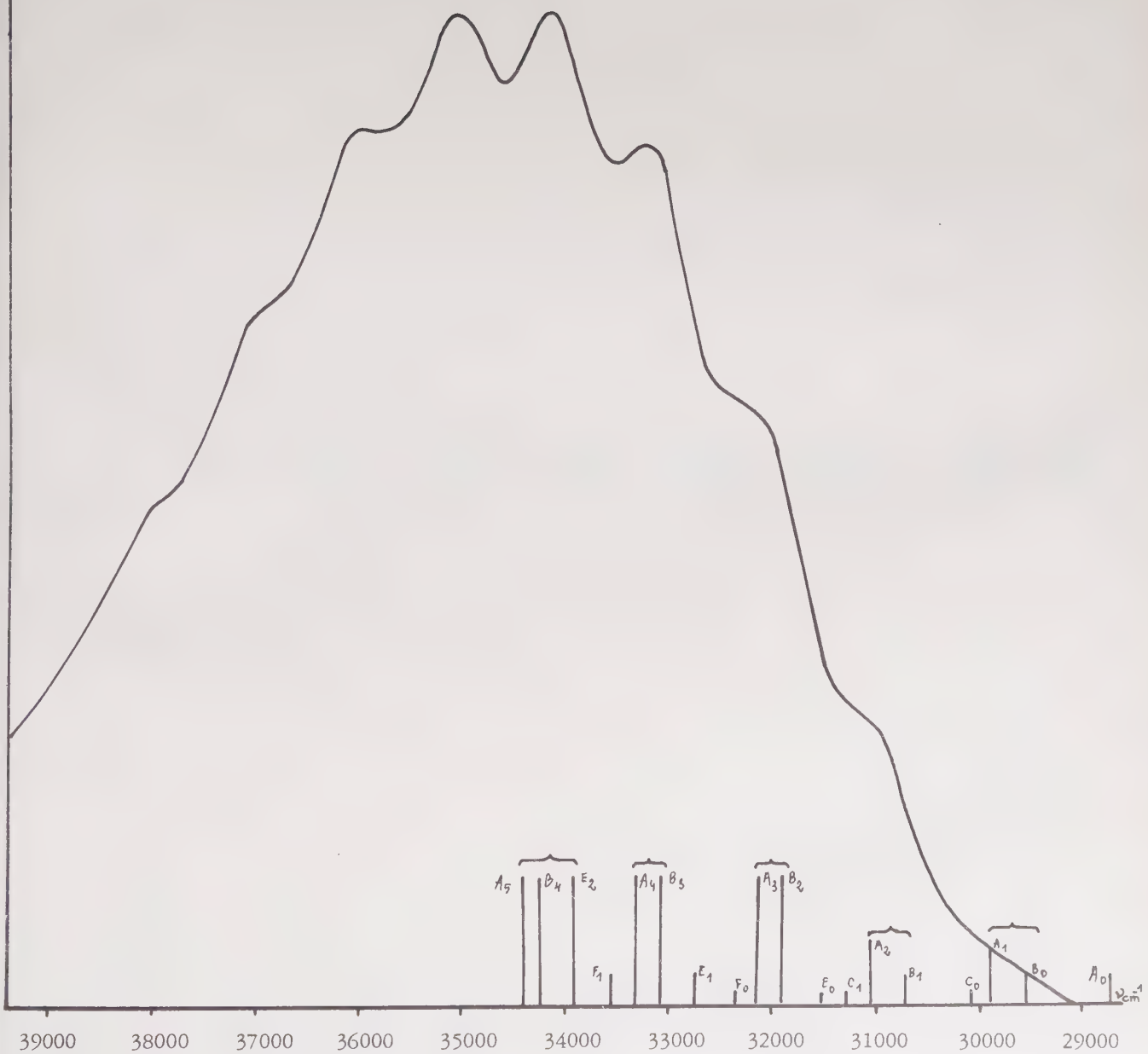


Figure 7

BANDES VIBRATIONNELLES : D_2CO (sans déplacement)

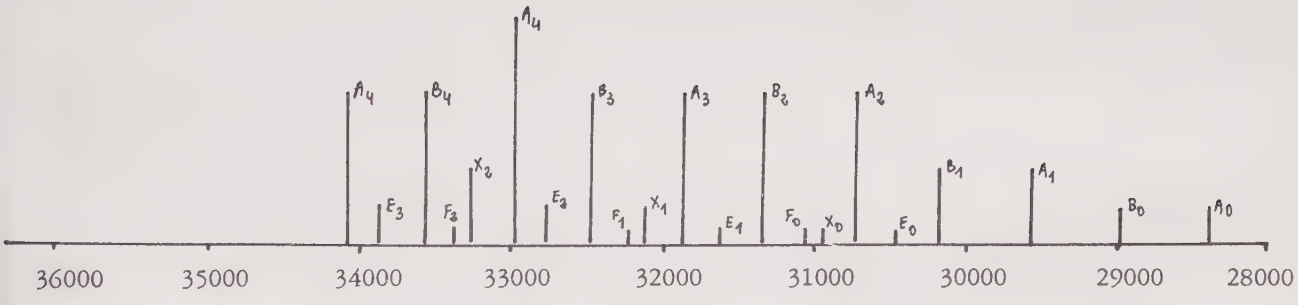


Figure 8

ABSORPTION ULTRAVIOLETTE DE L'ACETALDEHYDE (phase gazeuse)

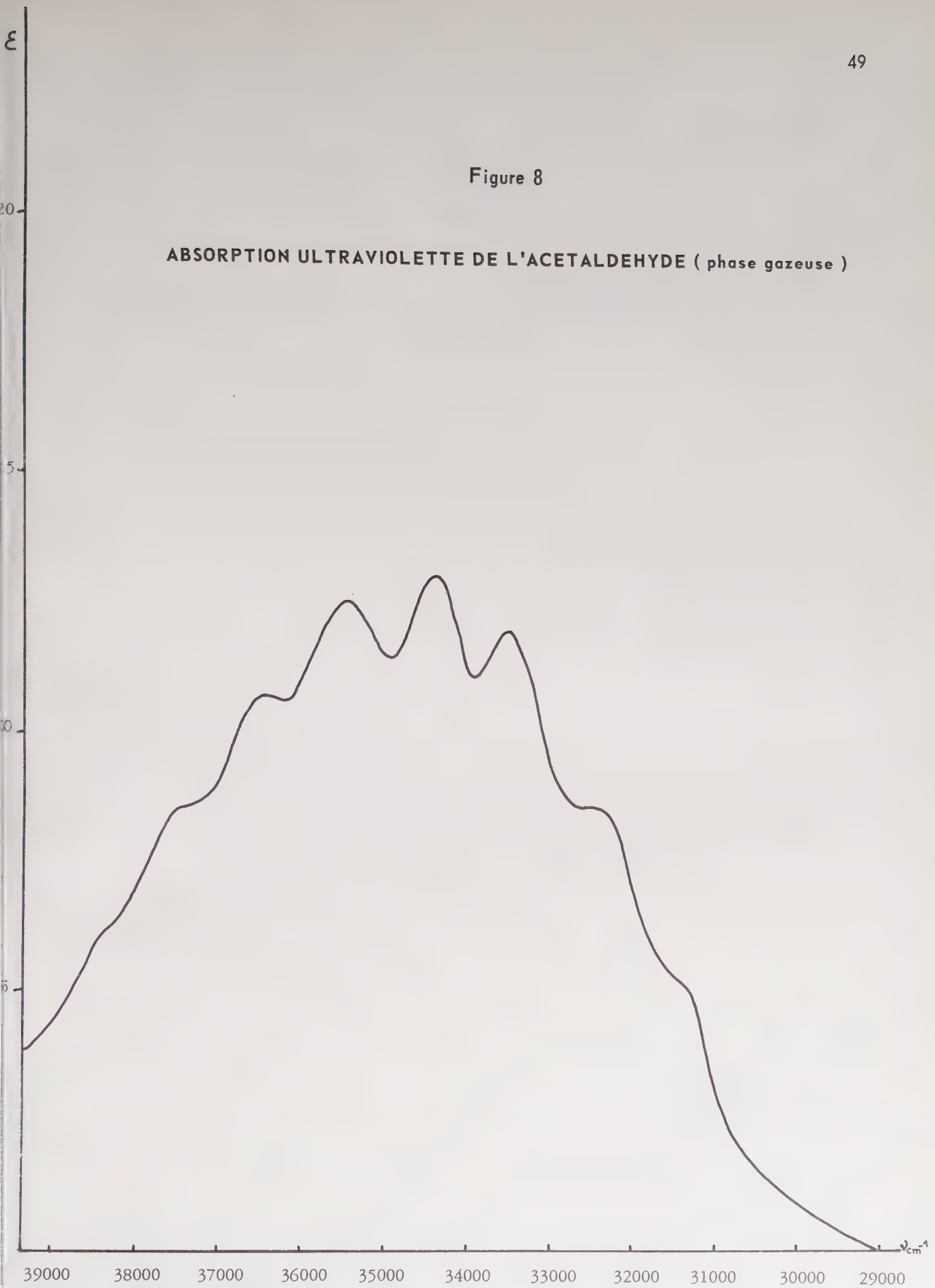


Figure 9

ABSORPTION ULTRAVIOLETTE DE L'ACETALDEHYDE MONODEUTERE

(Phase gazeuse)

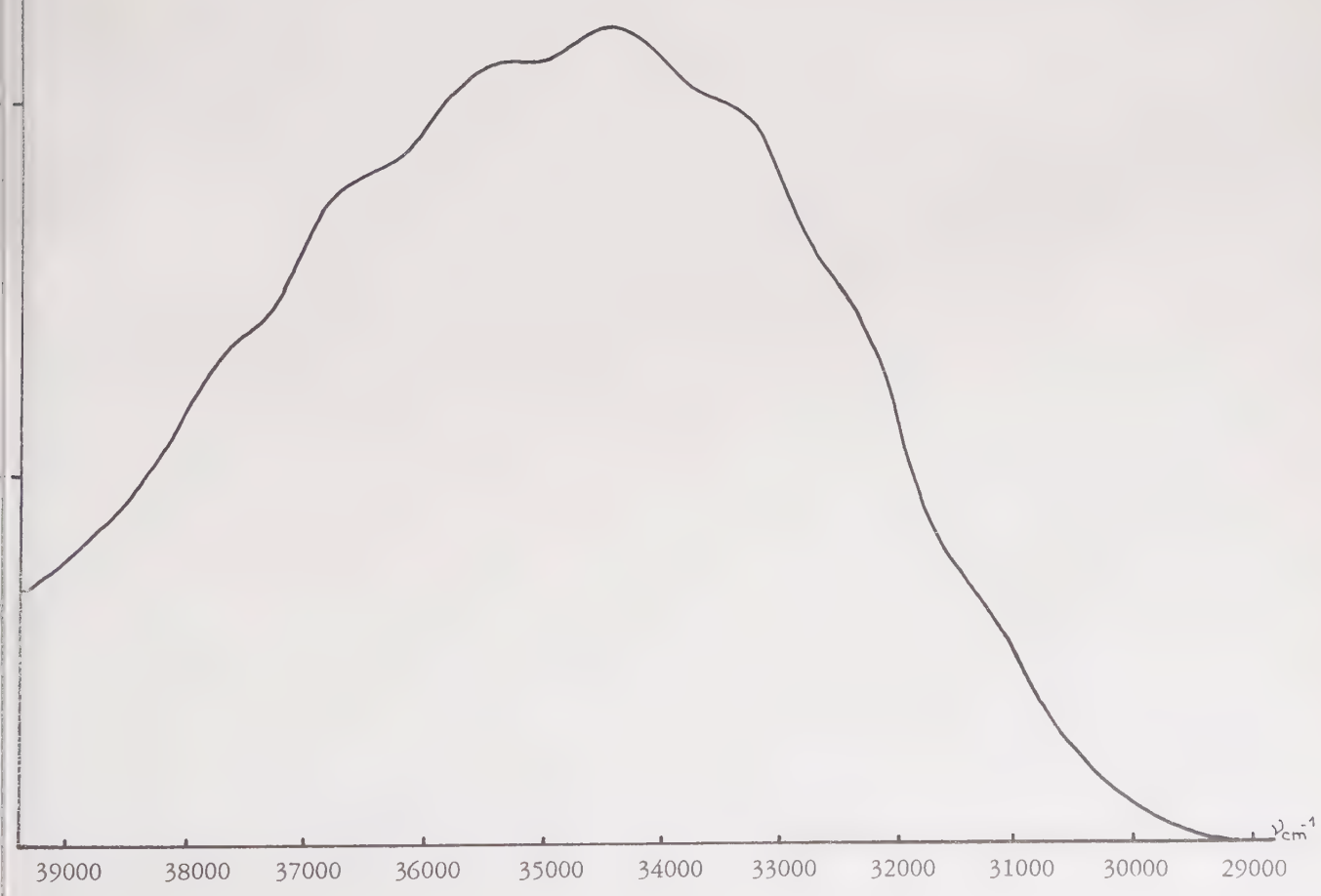


Figure 10

ABSORPTION ULTRAVIOLETTE DE L'ACETALDEHYDE TETRADEUTERE

(Phase gazeuse)

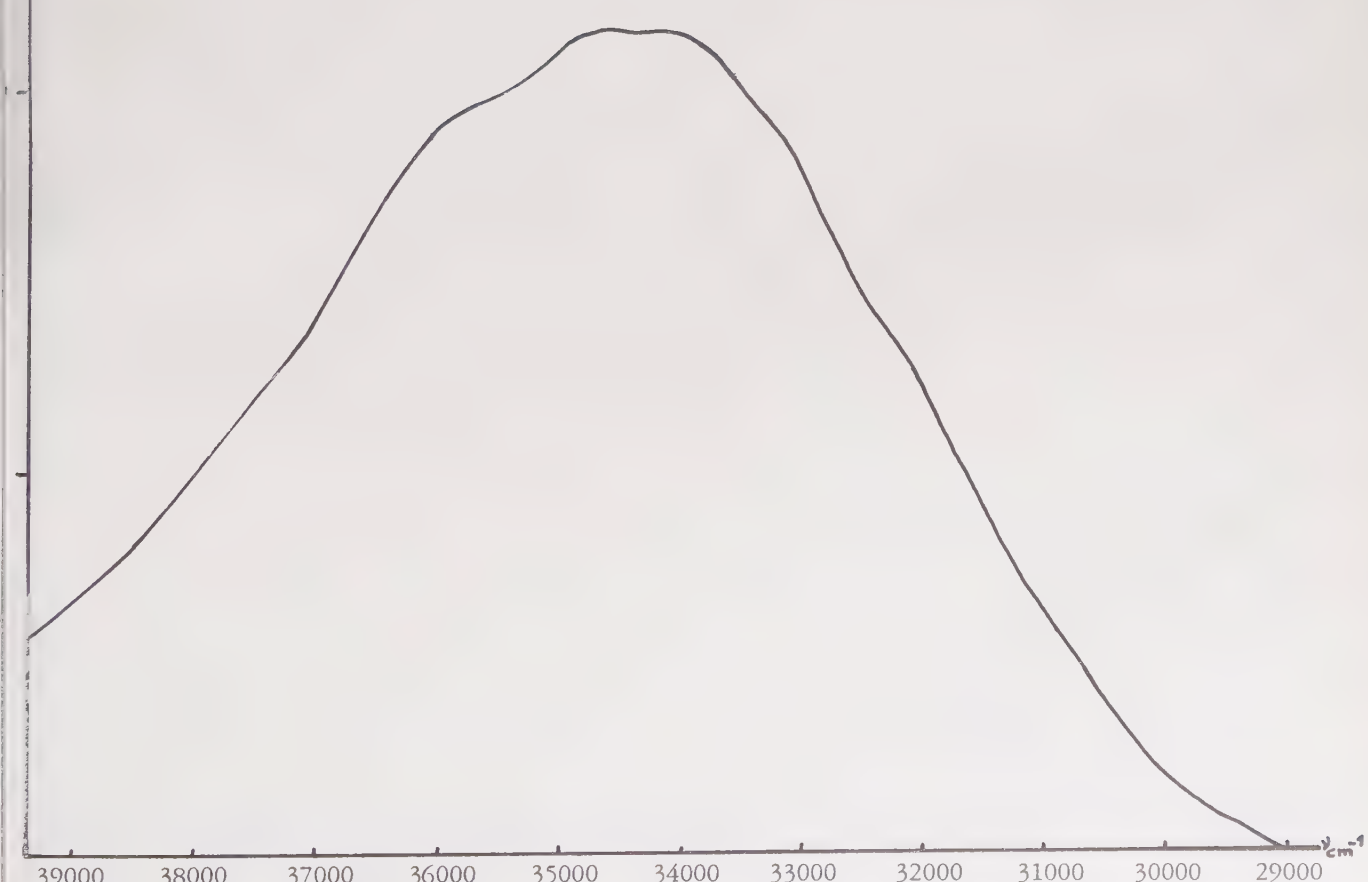


Figure 11

ABSORPTION ULTRAVIOLETTE DE L'ACETONE

(Phase gazeuse)

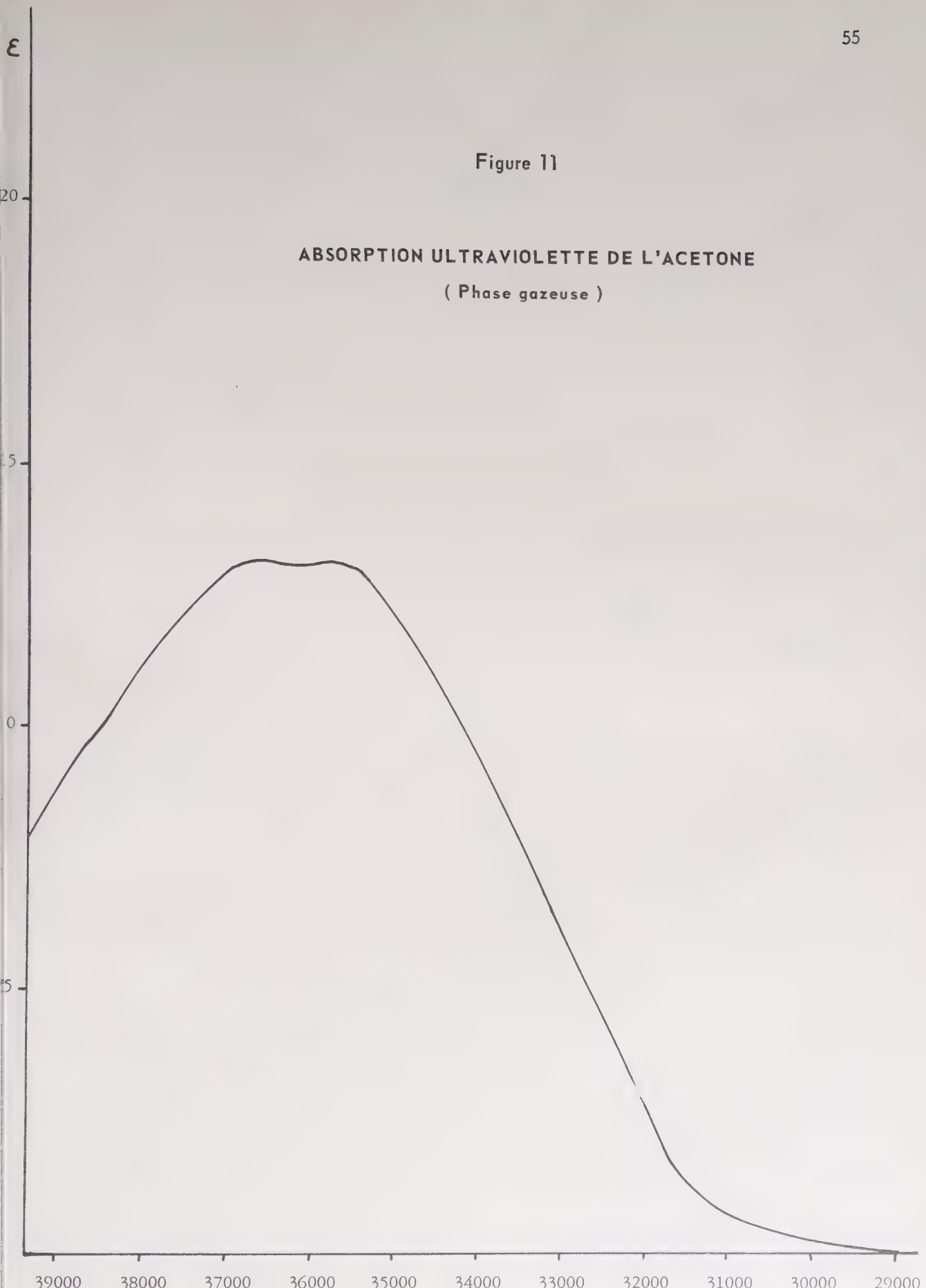


Figure 12

ABSORPTION ULTRAVIOLETTE DE L'ACETONE

(Solution dans le n - hexane)

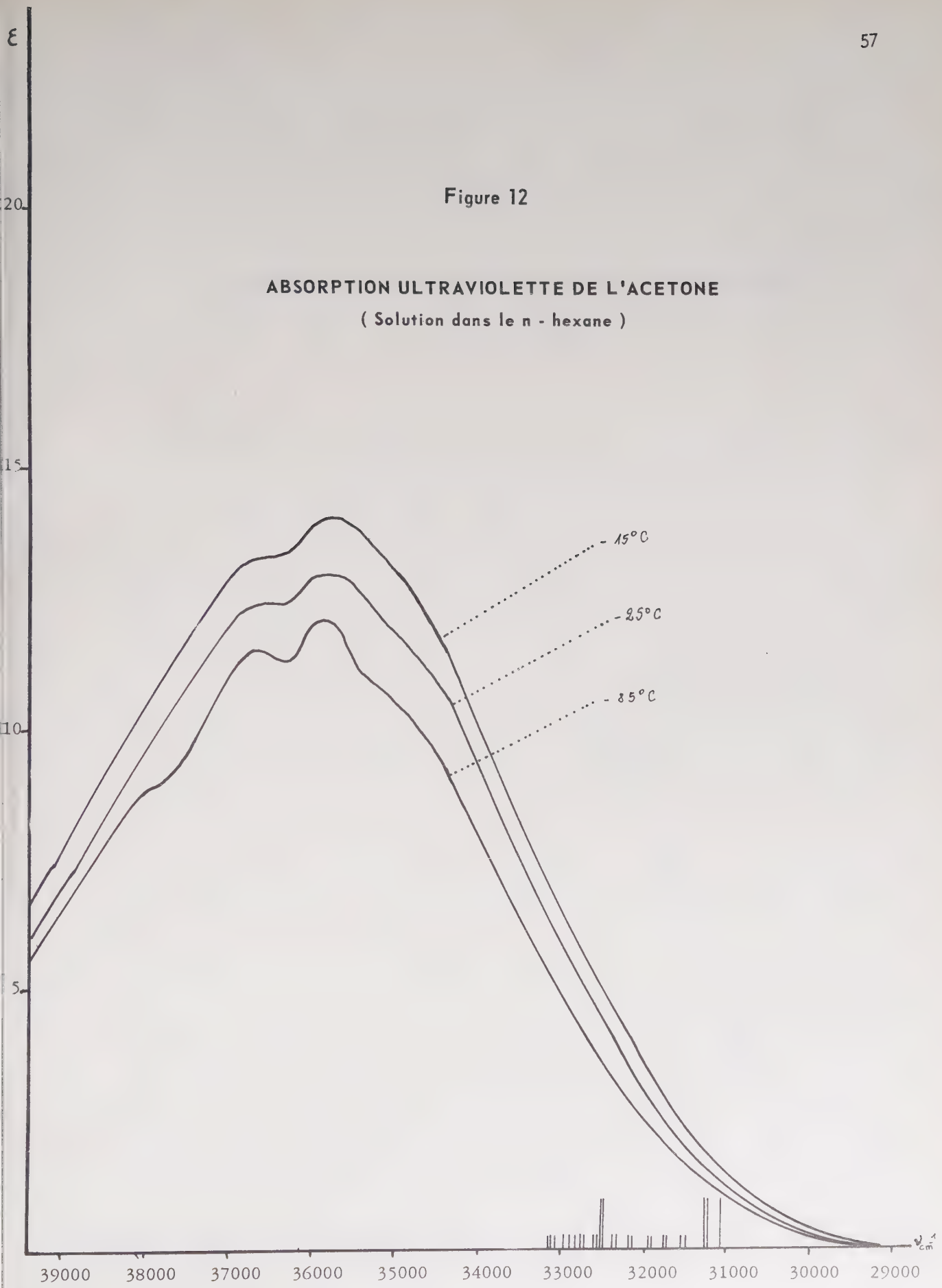
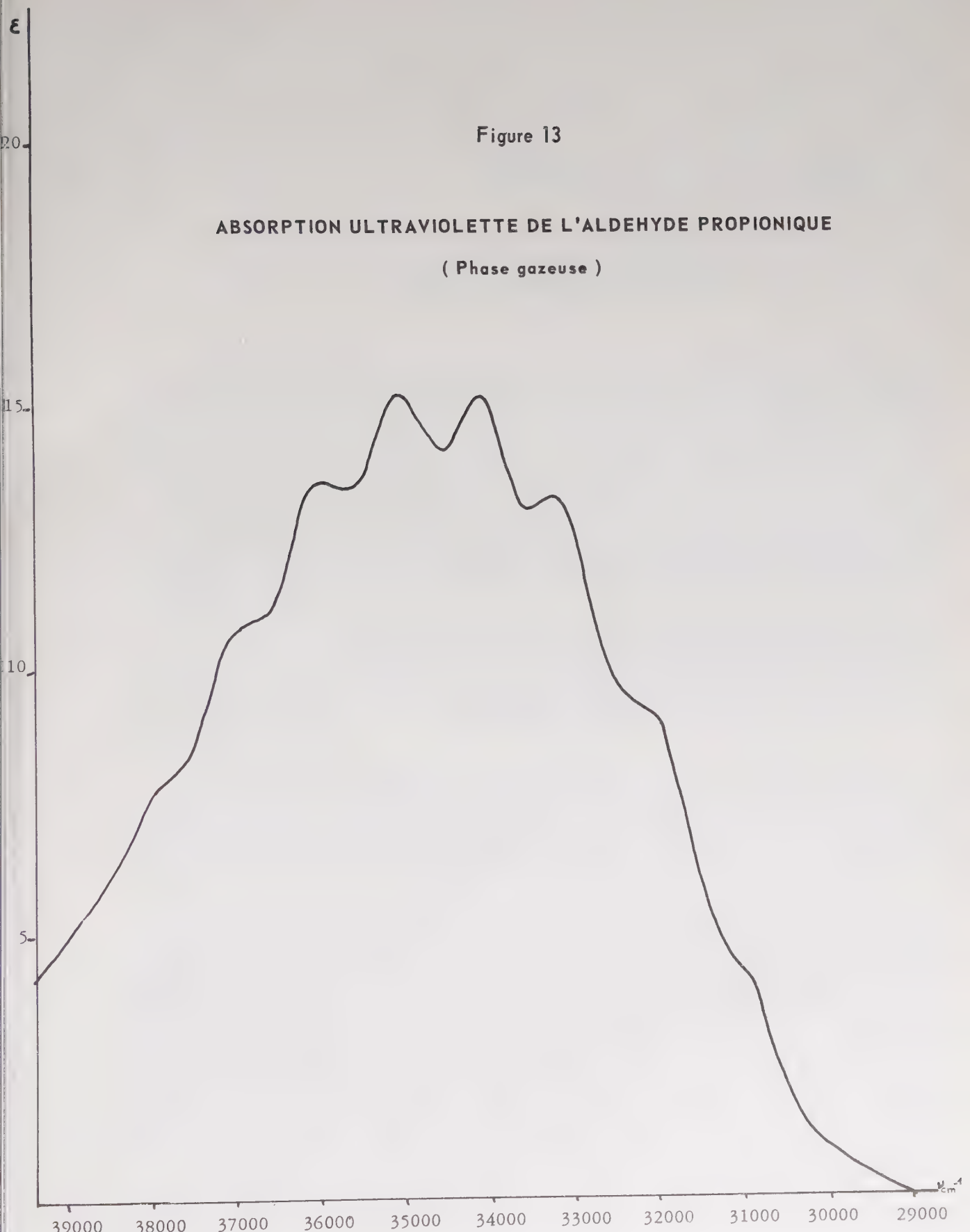


Figure 13

ABSORPTION ULTRAVIOLETTE DE L'ALDEHYDE PROPIONIQUE

(Phase gazeuse)



Chapitre III

PERTURBATIONS VIBRONIQUES

Il est bien connu qu'il est pour l'instant impossible de résoudre les équations dynamiques qui régissent l'état des molécules polyatomiques, les difficultés mathématiques étant trop grandes; pour décrire quantitativement un système polyatomique, on est donc forcé d'adopter certaines approximations. La méthode usuelle, qu'on nomme l'approximation de Born-Oppenheimer, consiste à séparer les équations dynamiques en trois parties : rotationnelle, vibrationnelle, électronique ; ce faisant, on néglige les termes de couplage des mouvements correspondants et la fonction d'onde totale peut alors s'écrire sous forme d'un produit des fonctions rotationnelle, vibrationnelle et électronique. La levée d'une telle approximation nous est déjà familière dans le cas des spectres de vibration et de rotation : elle introduit notamment des termes d'anharmonicité dans les fréquences de vibration et des termes de distorsion dans les fréquences de rotation. Dans l'étude qui va suivre, nous allons envisager les moyens de corriger l'erreur introduite par omission de l'interaction vibro-électronique.

Lorsqu'on laisse se mouvoir librement les noyaux qui forment le squelette d'une molécule, il se produit une modification de l'énergie et de la fonction d'onde électroniques qui décrivent la distribution intramoléculaire des charges ; la symétrie même de la molécule est en général abaissée . Deux phénomènes sont intimement sensibles à de telles modifications : l'intensité des transitions spectrales et la stabilité des configurations moléculaires. De ces deux aspects, seul le premier sera discuté ici.

Si la probabilité d'une transition spectrale peut souvent, pour des raisons de symétrie, s'annuler pour la configuration d'équilibre de la molécule, il n'en est pas nécessairement de même lorsqu'on écarte les noyaux de cette position d'équilibre : la molécule, en effet, ne possède souvent plus la symétrie originale. Il peut donc apparaître, introduites par les interactions « vibroniques », certaines transitions nouvelles dans les systèmes de bandes électroniques.

Pour évaluer quantitativement les modifications introduites ainsi dans la symétrie des fonctions d'onde électroniques, on adopte un procédé de calcul où les mouvements vibrationnels « mélangent » les solutions correspondant à la molécule non perturbée ; le procédé est analogue à la décomposition d'une oscillation anharmonique en somme de vibrations harmoniques. La fonction d'onde électronique correcte sera une combinaison linéaire des solutions correspondant à l'équilibre, qui forment un système complet ; celles-ci devront préalablement avoir subi une généralisation appropriée qui leur permette de dépendre explicitement des coordonnées nucléaires. La fonction résultante est alors reportée dans les équations de mouvement ; on peut ainsi déterminer le degré de mélange des solutions d'équilibre qui est nécessaire pour constituer les fonctions électroniques correctes. Si la fonction obtenue contient des termes qui correspondent à une probabilité non nulle de transition par rapport à l'état électronique fondamental, on aura bien, par le truchement des interactions vibroniques, rendu permises des bandes spectrales auparavant interdites.

1 - GENERALITES

A- Déplacements nucléaires et mouvements électroniques.

Notre but immédiat concerne l'évaluation des intensités de transitions « interdites » formellement ; Moffitt notamment ([27,28]) a souligné leur intérêt, en montrant que la plupart des systèmes de bandes les plus courants dans le spectre des molécules aromatiques ne doivent qu'une faible part de leur intensité à des forces de dipôle purement électroniques.

En conséquence, nous utiliserons pour l'approximation cherchée une méthode de perturbation où l'on retient seulement les premiers termes du développement des fonctions d'onde électroniques en série entière par rapport aux déplacements nucléaires. On recherche alors les solutions du problème de valeurs propres correspondant à l'équation :

$$\mathcal{H}(\vec{r_i}, \vec{s_a})\,\psi_K(\vec{r_i}, \vec{s_a}) = E_K(\vec{s_a})\,\psi_K(\vec{r_i}, \vec{s_a}) \qquad (1)$$

où $\mathcal{H}(\vec{r_i}, \vec{s_a})$ est l'hamiltonien moléculaire dépouillé seulement des termes d'interaction de spin et d'énergie cinétique des noyaux. Les coordonnées électroniques sont désignées par $\vec{r_i}$, tandis que les $\vec{s_a}$ représentent les déplacements nucléaires comptés par rapport à la position d'équilibre. On voit que l'approximation de Born-Oppenheimer est conservée dans la mesure où l'on garde à l'énergie totale la forme d'une somme d'énergies électronique, vibrationnelle et rotationnelle, mais que l'énergie électronique E_k dépend explicitement, ainsi que ψ_k, des coordonnées nucléaires $\vec{s_a}$ ([29, 30]).

Une fois déterminé de cette manière les fonctions d'onde, on les utilise directement au calcul des probabilités de transition et des intensités spectrales.

B - Choix d'une représentation.

Dans l'équation (1) l'hamiltonien $\mathcal{H}(\vec{r_i}, \vec{s_a})$ contient les quatre termes :

$$\mathcal{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 \qquad \mathcal{V}_{e,n}(\vec{r_i}, \vec{s_a}) = -\sum_i \sum_a \frac{Z_a e^2}{|\vec{r_i} - \vec{s_a}|} \qquad (2)$$

$$\mathcal{V}_e = \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{|\vec{r_i} - \vec{r_j}|} \qquad \mathcal{V}_n = \sum_{a,b} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\vec{s_a} - \vec{s_b} - \vec{l}_{ab}|}$$

où e désigne la charge de l'électron, Z_a le nombre de charges du noyau a, $\vec{l}_{ab}$ le vecteur internucléaire d'équilibre allant de a à b ; les déplacements nucléaires $\vec{s_a}$ sont mesurés à partir des positions de minimum d'énergie moléculaire. ψ_K représente par conséquent une fonction propre électronique correspondant à l'état K de la molécule dans la configuration nucléaire ($\vec{s_a}$). Lorsqu'on a obtenu en fonction de ($\vec{s_a}$) la valeur propre E_K ($\vec{s_a}$), cette dernière indique la surface d'énergie potentielle pour les mouvements nucléaires ; en particulier, pour les configurations d'équilibre stable, on doit avoir :

$$\begin{cases} \left(\vec{\nabla}\ E_K\right)_{\vec{s_a}=0} = 0 \\ \sum_{a,b} \left(\vec{s_a}.\vec{\nabla}_{\vec{s_a}=0}\right)\left(\vec{s_b}.\vec{\nabla}_{\vec{s_b}=0}\right) E_K > 0 \end{cases}$$

Bien qu'on puisse envisager de déterminer $\psi_K(\vec{r_i}, \vec{s_a})$ avec une exactitude raisonnable pour une configuration $\vec{s_a}$ particulière, généralement hautement symétrique, il est absolument impraticable de poursuivre ainsi le calcul sur un ensemble de points de l'espace ($\vec{s}$) : la réso-

lution du problème de valeurs propres est déjà suffisamment difficile au point $\vec{s_a} = 0$ ($a = 0,1,\ldots$) pour que cette aventure ne soit pas tentée pour chaque configuration « déplacée » intéressante. Par conséquent, nous supposerons connue $\psi_K(\vec{r_i}, 0) = f_k(\vec{r_i})$, et calculerons par une méthode de perturbation ses valeurs aux points avoisinants de l'espace ($\vec{s}$) ; bien entendu, dans la mesure où les conditions d'un problème particulier le permettront, le point $\vec{s}=0$ sera choisi de manière à correspondre à l'hamiltonien dans sa symétrie la plus élevée.

De manière formelle, le procédé le plus direct consiste à développer $\psi_K(\vec{r_i}, \vec{s_a})$ dans le système orthonormal complet des fonctions $f_k(\vec{r_i}) = \psi_K(\vec{r_i}, 0)$:

$$\psi_K(\vec{r_i}, \vec{s_a}) = \sum_j C_{jK}(\vec{s_a})\, f_j(\vec{r_i})$$

et à déterminer les coefficients $C_{jK}(\vec{s_a})$ par les méthodes familières ; la maniabilité de cette expression dépend naturellement de la rapidité de sa convergence, le développement devenant inintéressant du point de vue du calcul si le nombre de termes nécessaires est grand. Elle fournit, d'autre part, le moyen le plus immédiat de déduire les règles de symétrie qui gouvernent l'influence des déplacements nucléaires sur les mouvements électroniques ([31]). Toutefois elle ne constitue pas généralement un développement satisfaisant pour les besoins du calcul, du fait de sa lente convergence.

Cette lenteur est le plus compréhensible lorsqu'on remarque qu'à l'ordre zéro, où la série apparaissant dans (3) est remplacée par son premier terme, $j = k$, la représentation (3) ne permet pas à un ensemble de noyaux d'« emmener » leurs électrons avec soi dans leurs mouvements ; un grand nombre de termes de la série seront donc déjà nécessaires pour remédier à ce seul défaut, et cela avant même que l'on puisse commencer à s'intéresser aux modifications plus subtiles de la structure électronique par le mouvement des noyaux ; et ce sont justement ces dernières - qui représentent les variations concomitantes du couplage atomique et des liaisons de valence - qui sont responsables des particularités les plus importantes de notre problème.

Par bonheur, il existe un autre procédé qui dérive assez naturellement des méthodes adoptées pour résoudre le problème « non perturbé »

$$\mathcal{H}(\vec{r_i}, 0)\, f_k(\vec{r_i}) = E^\circ_k\, f_k(\vec{r_i}) \qquad (4)$$

Il consiste à « prolonger » les fonctions $f_k(\vec{r_i})$, - généralement construites à partir d'orbitales atomiques - en y explicitant leur dépendance en la configuration nucléaire ; par exemple, dans un système d'axes orthogonaux de vecteurs unitaires $\vec{i}$, $\vec{j}$, $\vec{k}$, une orbitale atomique $2p_z$ telle qu'on en utilise pour traiter le cas d'électrons π sera prolongée comme suit :

$$\Phi_a(\vec{r_i}) = N(\vec{r_i}\cdot\vec{k})\, e^{-\frac{Z_a|\vec{r_i}|}{2a_o}} \longrightarrow \Phi_a(\vec{r_i}, \vec{s_a}) = N\left[(\vec{r_i}-\vec{s_a})\cdot\vec{k}\right] e^{-\frac{Z_a|\vec{r_i}-\vec{s_a}|}{2a_o}} \qquad (5)$$

ce qui résulte immédiatement d'un simple schema de vecteurs. L'ensemble des fonctions ainsi définies sera en général complet pour chaque configuration nucléaire ($\vec{s_a}$) et constituera donc une base convenable pour un développement de la forme :

$$\psi_K(\vec{r_i}, \vec{s_a}) = \sum_j C_{jK}(\vec{s_a})\, f_j(\vec{r_i}, \vec{s_a}) \qquad (6)$$

Il a l'avantage que chaque noyau emporte avec lui dans son mouvement ses électrons orbitaux, même à l'ordre zéro ; nous appellerons donc les fonctions $f_j(\vec{r_i}, \vec{s_a})$: fonctions d'ordre zéro et il est prévisible qu'un développement du type (6) convergera beaucoup plus vite qu'un développement du type (3) . Les fonctions d'onde utilisées aux chapitres IV et V d'une manière purement phénoménologique remplissent implicitement cette condition.

Il faut cependant remarquer que, tandis que les fonctions $f_j(\vec{r_i}, \vec{s_a})$ sont orthonormales au point $\vec{s} = 0$, elles ne conservent plus cette propriété dans les configurations déplacées : en général la matrice de recouvrement, d'éléments :

$$S_{jk}(\vec{s_a}) = \int f_j^*(\vec{r_i}, \vec{s_a}) f_k(\vec{r_i}, \vec{s_a}) \, d\tau(\vec{r_i}) \qquad (7)$$

ne sera unité qu'à l'origine $\vec{s} = 0$. Il serait possible d'adopter une procédure d'orthonormalisation, souhaitable dans certains cas, mais il est inutile de s'en préoccuper dans le cadre de notre problème.

II - METHODE DE PERTURBATION

A. Equations générales.

Supposons donc résolu de manière satisfaisante le problème « non perturbé » (4) pour un choix particulier d'orbitales moléculaires $f_j(\vec{r_i})$, et soit f_k la fonction d'onde d'ordre zéro ; notre but sera de déterminer les énergies et fonctions propres d'ordre un.

Comme la base de représentation utilisée est elle-même fonction des déplacements et donc aussi de la perturbation qui les exprime, la méthode de résolution diffère quelque peu de la théorie habituelle ; nous dénoterons par l'indice ' les modifications de premier ordre introduites dans les fonctions d'onde et l'hamiltonien par les déplacements nucléaires, c'est-à-dire les termes linéaires de développement par rapport aux coordonnées des noyaux. Dans ces conditions on peut écrire :

$$\left.\begin{aligned}
\mathcal{H}(\vec{r_i}, \vec{s_a}) &= \mathcal{H}_0(\vec{r_i}) + \sum_a \vec{s_a} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{s_a}=0} \mathcal{H}(\vec{r_i}, \vec{s_a}) \\
&= \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' \\
f_j(\vec{r_i}, \vec{s_a}) &= f_j(\vec{r_i}) + \sum_a \vec{s_a} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{s_a}=0} f_j(\vec{r_i}, \vec{s_a}) \\
&= f_j^0 + f_j' \\
C_{jK}(\vec{s_a}) &= C_{jK}(0) + \sum_a \vec{s_a} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{s_a}=0} C_{jK}(\vec{s_a}) \\
&= \delta_{jk} + C'_{jK}
\end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

où $\delta_{jk} = 0$ si $j \neq k$, la notation k désignant les fonctions du problème non perturbé, K celles du $= 1 \quad j = k$
problème réel. Nous supposerons également ici que les états K dignes d'intérêt ne sont pas dégénérés (32).

Il faut maintenant minimiser par rapport aux $C_{jk}(\vec{s_a})$ l'énergie $E_K(\vec{s_a})$, pour des coordonnées nucléaires $(\vec{s_a})$ imposées. On a, bien entendu :

$$\mathcal{H}(\vec{r_i}, \vec{s_a}) \Psi_K(\vec{r_i}, \vec{s_a}) = E_K(\vec{s_a}) \Psi_K(\vec{r_i}, \vec{s_a})$$

donc $E_K(\vec{s_a}) \int \Psi_K^*(\vec{r_i}, \vec{s_a}) \Psi_K(\vec{r_i}, \vec{s_a}) d\tau_{él} = \int \Psi_K^*(\vec{r_i}, \vec{s_a}) \mathcal{H}(\vec{r_i}, \vec{s_a}) \Psi_K(\vec{r_i}, \vec{s_a}) d\tau_{él}$

ou $E_K(\vec{s_a}) \sum_{l,m} C^*_{lK}(\vec{s_a}) S_{lm}(\vec{s_a}) C_{mK}(\vec{s_a}) = \sum_{l,m} C^*_{lK}(\vec{s_a}) H_{lm}(\vec{s_a}) C_{mK}(\vec{s_a})$

La condition d'extrémalité $\frac{\partial E_K(\vec{s_a})}{\partial C_{\ell K}(\vec{s_a})} = 0$ mène alors au système d'équations séculaires :

$$\sum_m E_K(\vec{s_a})\, S_{\ell m}(\vec{s_a})\, C_{mK}(\vec{s_a}) = \sum_m H_{\ell m}(\vec{s_a})\, C_{mK}(\vec{s_a}) \qquad (9)$$

L'obtention du système (9) n'a jusqu'à présent fait appel qu'à l'équation (6) de définition; pour simplifier le résultat, au premier ordre, on introduit les solutions approchées (8)ainsi que :

$$S_{\ell m}(\vec{s_a}) = \int (f_\ell^{0*} + f_\ell'^{*})(f_m^0 + f_m')\, d\tau(\vec{r_i})$$
$$= \delta_{\ell m} + (f_\ell | f_m)' \qquad (10)$$

$$H_{\ell m}(\vec{s_a}) = E_m^0 \delta_{\ell m} + (f_\ell | \mathcal{H}_0 | f_m)' + H'_{\ell m} \qquad (11)$$

Par substitution de (10) et (11) dans (9), on a :

$$\sum_m (E_K^0 + E_K')\left[\delta_{\ell m} + (f_\ell | f_m)'\right](\delta_{mk} + C'_{mK}) = \sum \left[E_m^0 \delta_{\ell m} + (f_\ell | \mathcal{H}_0 | f_m)' + \mathcal{H}'_{\ell m}\right](\delta_{mk} + C'_{mK}) \qquad (12)$$

ou, au premier ordre par rapport aux $\vec{s_a}$:

$$(E_K^0 - E_\ell^0)\, C'_{\ell K} + E'_K \delta_{\ell k} = H'_{\ell k} + (f_\ell | \mathcal{H}_0 - E_K^0 | f_k)' \qquad (13)$$

d'où on tire finalement :

$$\left.\begin{aligned} C'_{\ell K} &= -\frac{H'_{\ell k} - (f_\ell | \mathcal{H}_0 - E_K^0 | f_k)'}{E_\ell^0 - E_K^0} \quad , \quad \ell \neq k \\ E'_K &= (f_k | \mathcal{H} | f_k)' \quad , \quad \ell = k \end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

B. Coefficients de mélange.

Comme dans la méthode directe de perturbation, C'_{kK} se détermine par normalisation ; nous allons réécrire les équations (14) en faisant usage des expressions (8) :

$$C'_{\ell K} = -\frac{(f_\ell^0 | \sum_a \vec{s_a} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{s_a}=0} \mathcal{H} | f_k^0) - \sum_a \vec{s_a} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{s_a}=0} (f_\ell | \mathcal{H}_0 - E_K^0 | f_k)}{E_\ell^0 - E_K^0} \qquad (15)$$

$$\vec{\nabla}_{\vec{s_a}=0} E_K = \vec{\nabla}_{\vec{s_a}=0} (f_k | \mathcal{H}(\vec{r_i}, \vec{s_a}) | f_k) \qquad (16)$$

$$\Psi_K(\vec{r_i}, \vec{s_a}) = f_k^0(\vec{r_i}) + f'_k + \sum_j C'_{jK}(\vec{s_a}) f_j^0(\vec{r_i}) \qquad (17)$$

Si les fonctions $f_k^0(\vec{r_i})$ sont solutions exactes de l'équation de Schrödinger perturbée relative à la partie électronique, les relations (14) (15) et (16) se simplifient pour donner :

$$\left\{\begin{aligned} C'_{\ell K} &= -\frac{H'_{\ell k} - (E_\ell^0 - E_K^0)(f_\ell | f_k')}{E_\ell^0 - E_K^0} \quad , \quad \ell \neq k \qquad (18) \\ \vec{\nabla}_{\vec{s_a}=0} E_k &= (f_k^0 | \vec{\nabla}_{\vec{s_a}=0} \mathcal{H} | f_k^0) \quad , \quad \ell = k \qquad (19) \end{aligned}\right.$$

La relation (16) se réduit alors (35,36) au résultat déductible du théorème de Hellmann-Feynman (33, 34) ; en général, cependant, les fonctions d'onde $\psi_\ell^\circ(\vec{r_i})$ sont seulement solutions approchées et seules doivent subsister les relations (15) et (16) au lieu de (18) et (19). De plus, nous avons supposé la configuration nucléaire $\vec{s} = 0$ configuration d'équilibre stable, donc les seconds membres des relations (16) et (19) doivent s'annuler identiquement.

C. Opérateurs mis en jeu.

On a vu que, par définition (2),

$$\vec{\nabla}_{\vec{s_a}=0} \mathcal{T}_e = \vec{\nabla}_{\vec{s_a}=0} \mathcal{V}_e = 0$$

donc l'élément de matrice $H'_{\ell k}$ ne met pas en jeu les termes d'énergie cinétique et de répulsion électroniques.

D'autre part, $\mathcal{V}_n$ étant indépendant des coordonnées électroniques, on a :

$$\left(\psi_\ell^\circ \left| \sum_a \vec{s_a} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{s_a}=0} \mathcal{V}_n \right| \psi_k^\circ\right) = \left(\sum_a \vec{s_a} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{s_a}=0} \mathcal{V}_n\right) \delta_{\ell k} = 0 \quad \text{si} \quad \ell \neq k \qquad (20)$$

L'énergie de répulsion des noyaux n'intervient donc pas non plus et le calcul des $H'_{\ell k}$ doit tenir compte seulement du potentiel $\mathcal{V}_{e\text{-}n}$ d'interaction des électrons avec les noyaux.

REMARQUE

L'emploi de la représentation (3) aurait conduit à :

$$C'_{\ell k} = - \frac{H'_{\ell k}}{E_\ell^\circ - E_k^\circ} \qquad (21)$$

expression qui diffère de (15) par un terme représentant la variation de l'élément de matrice $(\psi_\ell \,|\, \mathcal{H}_\circ - E_K^\circ \,|\, \psi_K)$ dû au prolongement analytique des fonctions propres de la configuration initiale vers les domaines « déplacés » de l'espace $(\vec{s})$. Mais le développement (17) converge en général plus vite que (3).

II - INTENSITES SPECTRALES

A. Fonctions vibroniques.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer ainsi modifiée, la fonction d'onde vibronique, qui est la fonction d'onde totale mis à part ses degrés de liberté de rotation et de translation, peut s'écrire (29,30) :

$$\Omega_{K,k}\left(\vec{r_i}, \vec{s_a}\right) = \Psi_K\left(\vec{r_i}, \vec{s_a}\right) N_k^K\left(\vec{s_a}\right) \qquad (22)$$

où la fonction d'onde N_k^K du k-ième état vibrationnel (niveau électronique K) satisfait à l'équation :

$$\left[T_n + E_K\left(\vec{s_a}\right)\right] N_k^K\left(\vec{s_a}\right) = W_k^K N_k^K\left(\vec{s_a}\right) \qquad (23)$$

W_k^K est la valeur propre d'énergie vibrationnelle ; lorsque le mouvement nucléaire s'effectue de manière essentiellement harmonique, c'est-à-dire lorsqu'on néglige dans $E_K(\vec{s_a})$ les termes de degré supérieur à 2 en $|\vec{s_a}|$, l'équation (23) se sépare, les solutions étant de la forme (27,38) :

$$N_k^K(\vec{s_a}) = h_{k_1}^K(Q_1)\,h_{k_2}^K(Q_2)\cdots\cdots h_{k_n}^K(Q_n) \qquad (24)$$

où les Q_n sont les coordonnées normales correspondant au potentiel harmonique $E_K(\vec{s_a})$, les $h_{k_n}^K(Q_n)$ des polynômes d'Hermite et les indices k_n les degrés d'excitation des divers modes normaux de vibration.

B. Moments de transition.

Avant d'évaluer les probabilités de transition, on a besoin des valeurs de transition des opérateurs $\vec{D}$ de moment dipolaire électrique, $\vec{M}$ de moment magnétique.

Le moment dipolaire électrique de la transition vibronique $(K, k) \rightarrow (L, \ell)$ est le vecteur :

$$\overrightarrow{D}_{K,k}^{L,\ell} = \left(\Omega_{K,k}\left|\vec{D}\right|\Omega_{L,\ell}\right) \qquad (25)$$

$$= \left(N_k^K\left|(\psi_K|\vec{D}|\psi_L)\right|N_\ell^L\right) \qquad (26)$$

qui s'obtient par usage de l'expression (17) des fonctions Ψ_K et Ψ_L et en choisissant comme point de référence la configuration d'équilibre relative à l'état fondamental, bien que celle-ci ne soit pas, bien entendu, celle de l'état excité. On a alors :

$$\overrightarrow{D}_{K,k}^{L,\ell} = \left[N_k^K\left|(f_K^\circ|\vec{D}|f_L^\circ)\right|N_\ell^L\right] + \sum_J\left[N_k^K\left|C'_{JL}(f_K^\circ|\vec{D}|f_J^\circ)\right|N_\ell^L\right] + \sum_I\left[N_k^K\left|C'_{IK}(f_I^\circ|\vec{D}|f_L^\circ)\right|N_\ell^L\right] + \left[N_k^K\left|(f'_K|\vec{D}|f_L^\circ)+(f_K^\circ|\vec{D}|f'_L)\right|N_\ell^L\right] \qquad (27)$$

Le moment magnétique de transition s'écrit de manière analogue en remplaçant $\vec{D}$ par $\vec{M}$.

Pour des systèmes de bandes fortes, permises à l'ordre zéro par la symétrie des fonctions d'onde f_K° et f_L°, le premier terme prédomine ; mais lorsque $(f_K^\circ|\vec{D}|f_L^\circ)$ s'annule, la transition de dipôle $\vec{D}$ est interdite ; ceci est l'expression mathématique des règles de sélection ; ce sont alors les termes résiduels de (27) qui, s'ils existent, rendent compte de l'existence de $\overrightarrow{D}_{K,k}^{L,\ell}$: une vibration non totalement symétrique, de fonction d'onde N_ℓ^L, vient « mélanger » le niveau perturbé L avec des niveaux J, en général en faible nombre, appartenant à des représentations différentes du groupe de symétrie de la molécule. Si les moments de transition $(f_K^\circ|\vec{D}|f_J^\circ)$ ne sont pas nuls, c'est-à-dire si la transition $K \rightarrow J$ est permise du point de vue de l'opérateur $\vec{D}$, le moment de transition $\overrightarrow{D}_{K,k}^{L,\ell}$ n'est plus évanescent, grâce aux deuxième et quatrième termes. On observe alors, en lieu et place de la transition $K \rightarrow L$ (avec cependant un décalage en fréquence correspondant à un nombre impair de quanta de vibration ℓ), une transition, de probabilité généralement faible, « empruntant » sa force aux transitions permises $K \rightarrow J$.

Le raisonnement qu'on vient de suivre relativement à l'opérateur $\vec{D}$ est évidemment tout aussi valable pour le moment magnétique ; il faut remarquer cependant que les règles de sélection concernant $\vec{M}$ ne sont pas du tout les mêmes que celles de $\vec{D}$; les parties « interdites » ou « permises » des deux termes vibroniques $D_{K,k}^{L,\ell}$ et $M_{K,k}^{L,\ell}$ seront en général très différentes.

C. Probabilités de transition.

Nous rappellerons simplement ici la valeur de la force de transition de dipôle électrique et de la force rotatoire, telles qu'elles ont été obtenues au chapitre I.

$$S^{B,b}_{A,a} = \left| \vec{D}^{B,b}_{A,a} \right|^2 \qquad (28)$$

$$= \frac{3hc\ 10^3\ \mathrm{Log}\,10}{8\pi^3 N} \int \varepsilon(\nu)\, \frac{d\nu}{\nu}$$

$$= 9{,}18 \cdot 10^{-39} \int \varepsilon(\nu)\, \frac{d\nu}{\nu} \qquad (29)$$

et

$$R^{B,b}_{A,a} = \vec{D}^{B,b}_{A,a} \cdot \vec{M}^{B,b}_{A,a} \qquad (30)$$

$$= \frac{3hc\ 10^3\ \mathrm{Log}\,10}{32\pi^3 N} \int \Delta\varepsilon\, \frac{d\nu}{\nu}$$

$$= 2{,}29 \cdot 10^{-39} \int \Delta\varepsilon\, \frac{d\nu}{\nu} \qquad (31)$$

D. Facteurs de Franck-Condon et intégrales vibroniques.

Reprenons la formule (27) obtenue précédemment pour le moment de transition dipolaire électrique (raisonnement valable aussi pour le moment magnétique). Si l'on néglige la perturbation des fonctions électroniques par le mouvement vibrationnel, c'est-à-dire les termes en $C'_{\mathcal{I}L}$, $C'_{\mathcal{I}K}$, f'_K , f'_L , on voit que :

$$\overrightarrow{D^{L,l}_{K,k}} = \left[N_K^K \left| \left(f_K^\circ \left| \vec{D} \right| f_L^\circ \right) \right| N l^L \right]$$

$$= \overrightarrow{D^L_K}\,(k|l) \qquad (32)$$

Le moment de transition vibronique est le produit du moment de transition électronique d'« ordre zéro » par la quantité $(k|1) = p_{kl}$, que nous nommerons intégrale de Franck-Condon ; dans ces conditions, la force de transition est :

$$S^{L,l}_{K,k} = \left| \vec{D}^L_K \right|^2 p^2_{kl}$$

$$= \left| \vec{D}^L_K \right|^2 q_{kl} \qquad (33)$$

On retrouve le résultat classique de proportionnalité de l'intensité au facteur de Franck-Condon $q_{kl} = p^2_{kl}$, résultat qui repose donc entièrement sur l'acceptation de l'approximation de Born-Oppenheimer la plus stricte, c'est-à-dire une indépendance complète des parties électronique et vibrationnelle du mouvement. L'étude des transitions spectrales des molécules diatomiques, si utiles aux astrophysiciens, montre l'imperfection d'une telle approximation : on sait déterminer expérimentalement les facteurs de Franck-Condon à partir des intensités spectrales ; plus exactement, on établit pour chaque progression vibrationnelle un jeu de nombres q_{kl} proportionnels à l'intensité de chaque bande et tels que $\sum_l q_{kl} = 1$, pour satisfaire la condition de normalisation des fonctions vibratoires. L'étude des valeurs obtenues montre que l'on ne peut serrer d'assez près la réalité en supposant $\left| \vec{D}^L_K \right|^2$ constant dans toutes les progressions vibrationnelles qui le mettent en jeu (39), mais qu'on doit, au contraire, admettre une variation de $\vec{D}^L_K$ avec l'écart moyen des noyaux par rapport à la position d'équilibre, dans l'état vibrationnel considéré.

Seule l'utilisation de l'expression (27) complète peut donc rendre assez finement compte des phénomènes observés, en introduisant de manière explicite la variation de $\vec{D}_{K}$ avec la géométrie de la molécule. Nous voyons qu'elle va mettre en jeu, par l'entremise des fonctions vibrationnelles, les intégrales :

$$P_{k,\ell} = (N_k \mid N_\ell), \text{ intégrale de Condon}$$
$$P^{I,K}_{k,\ell} = (N_k \mid \mathcal{H}' \mid N_\ell), \text{ intégrale vibro-électronique.}$$

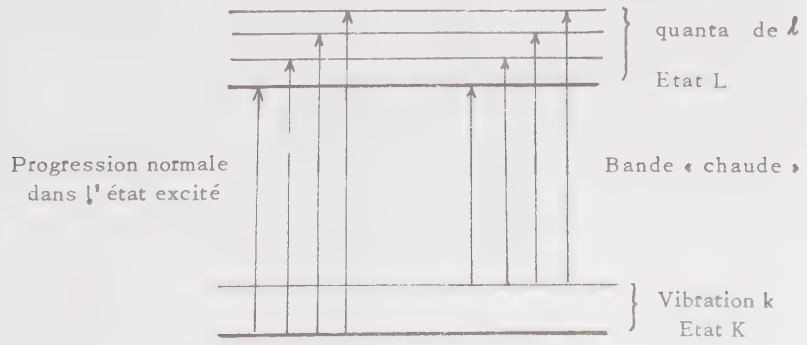
Ces intégrales vont intervenir comme facteurs multiplicatifs à l'égard de moments d'origine purement électronique, qui s'évaluent en même temps que les orbitales moléculaires ; ce fait est d'une très grande importance dans l'étude vibronique des groupements chromophores, que concerne tout particulièrement ce travail : il est acquis de façon expérimentale que ces derniers se comportent au point de vue vibrationnel comme s'ils étaient relativement isolés du reste de la molécule ; on met alors en évidence un certain nombre de fréquences caractéristiques de vibration de ces groupes, qui se conservent avec une bonne approximation de molécule à molécule ; c'est ainsi, nous l'avons vu, que le carbonyle possède en infrarouge une vibration d'élongation de fréquence 1725 cm^{-1}, et l'examen des progressions observées dans les spectres ultra-violets montre que la même vibration d'élongation s'effectue à une fréquence voisine de 1180 cm^{-1} dans l'état excité (n, π^*).

Nous poursuivrons donc l'emploi de l'expression (27) dans l'hypothèse simplificatrice suivante : le chromophore sera considéré comme invariant du point de vue vibrationnel, seules les fonctions électroniques étant, par le truchement de l'hamiltonien $\mathcal{H}(\vec{r_i}, \vec{s_a})$, perturbées au premier ordre par les substituants attachés. Les intégrales vibrationnelles du type intégrale de Condon ou intégrale vibronique seront transportables sans modification de molécule à molécule.

E. Influence de la température.

a) Bandes chaudes -

En revenant à l'expression (27) nous voyons que deux types de « mélange » sont possibles : celui de la fonction d'onde électronique excitée f_I° avec des fonctions f_J° par l'intermédiaire de la vibration ℓ, ce qui conduit à une structure fine des bandes basée sur les progressions de la vibration relative à l'état excité L (fait expérimental habituel), et, d'autre part, celui de la fonction d'onde électronique fondamentale f_K° avec des fonctions f_I° par l'intermédiaire de la vibration k ; cette dernière forme correspond à une transition décalée vers les basses fréquences d'un ou plusieurs quanta de la vibration considérée k ; il peut d'ailleurs exister dans le spectre correspondant une progression basée sur les fréquences de vibration de l'état excité :



L'intensité d'une telle bande est proportionnelle à la population du niveau vibronique (K, k), c'est-à-dire au facteur $e^{-\frac{W_{K,k}}{kT}}$, elle est donc extrêmement sensible à la température et c'est pourquoi la bande elle-même a reçu le nom de bande « chaude », car elle n'apparaît de façon notable que si la température est assez élevée pour peupler suffisamment le niveau (K, k). Nous avons vu, en examinant le spectre ultraviolet du formaldéhyde, que la contribution des bandes chaudes y est faible, même à la température ordinaire; c'est pourquoi nous conviendrons de la négliger dans toute l'étude ultérieure.

b) Transitions interdites -

Le premier terme de (27) est alors nul et seuls interviennent maintenant les termes mettant en jeu des vibrations appropriées de l'état excité, le fondamental K étant supposé dans un état vibrationnel non excité, puisque nous avons convenu de négliger les bandes chaudes. Compte tenu des valeurs (8) des variations C' et f' des coefficients de mélange et des fonctions d'ordre zéro avec les écarts nucléaires ($\vec{s_a}$), on peut écrire :

$$\overrightarrow{D}^{L,\ell}_{K,k} = \sum_a \sum_J \left[N_o^K \left| \vec{s_a} . \left(\vec{\nabla}_{\vec{s_a}=o} C_{JL}(\vec{s_a}) \right) \left(f_K^o \left| \vec{D} \right| f_J^o \right) \right| N_\ell^L \right] + \sum_a \left[N_o^K \left| \vec{s_a} . \vec{\nabla}_{\vec{s_a}=o} \left(f_K^o \left| \vec{D} \right| f_L \right) \right| N\ell^L \right]$$

$$= \sum_a \left(f_K^o \left| \vec{D} \right| f_L^a \right) \left(o \left| \vec{s_a} \right| \ell \right)$$

L'intensité spectrale totale S^L_K « empruntée » ainsi par la transition normalement interdite K→L aux transitions permises voisines par l'intermédiaire de vibrations appropriées est alors, après quelques transformations :

$$S^L_K = \sum_\ell \left| \overrightarrow{D}^{L,\ell}_{K,k} \right|^2$$

$$= \sum_a \left\{ _a \left| \vec{C_a} \right|^2 \right. \qquad (36)$$

où $$\vec{C_a} = \left(f_K^o \left| \vec{D} \right| f_L^a \right) \qquad (37)$$

$$\left\{ _a = \left(o \left| \vec{s_a}^g \right| o \right) \right. \qquad (38)$$

On voit que $\{_a$ est le déplacement nucléaire carré moyen dans l'état vibrationnel de point zéro. Mis à part l'excitation supposée négligeable des bandes chaudes, la force de transition totale d'un système interdit dépend des déplacements nucléaires carrés moyens de l'état fondamental ; ces derniers dépendant faiblement de la température, il en est de même de l'intensité totale. Nous en possédons une confirmation expérimentale en examinant les spectres d'absorption de l'acétone à diverses températures, présentés au chapitre II, auxquels le lecteur est invité à se reporter : on voit que la diminution d'intensité est faible, en comparaison de ce qu'on pourrait attendre dans le cas de « bandes chaudes » ; cependant, elle est sensible expérimentalement, alors qu'un tel effet n'existe pas ou très faiblement dans le cas d'une transition permise ; la même remarque vaut aussi bien pour les transitions de dipôle magnétique et les transitions de dichroïsme circulaire. En dehors de l'effet bien connu des solvants, qui n'entre pas dans le cadre de ce travail, nous proposons donc le phénomène de diminution lente d'intensité des bandes par abaissement de température comme un critère de détermination du caractère « permis » ou « interdit » des transitions électroniques. Nous justifions ainsi quantitativement avec Albrecht ([96,97]) une conclusion déjà présumée par Holmes et McClure ([40]).

* * *

Chapitre IV

TRANSITION $n \longrightarrow \pi^*$ DU CARBONYLE VERS 3000 Å.
ASPECT THEORIQUE DE L'ABSORPTION ULTRAVIOLETTE

Le spectre d'absorption ultraviolette du carbonyle vers 3000 Å représente l'un des cas les plus intéressants et les plus immédiatement abordables des transitions électroniques rencontrées dans les molécules organiques : sa position dans l'ultraviolet moyen et la valeur assez modérée de son intensité le rendent facilement étudiable expérimentalement ; il a constitué depuis longtemps, conjointement avec la bande de vibration infrarouge à 1725 cm^{-1}, un critère de détermination analytique, et le fait que le groupement carbonyle puisse être considéré à bien des égards comme relativement isolé du reste de la molécule permet de lui appliquer les méthodes de calcul envisagées au chapitre III pour les chromophores les plus généraux.

La transition électronique correspondante fut longtemps considérée comme le passage $n \rightarrow \sigma^*$ d'un électron de l'orbitale non liante n de l'oxygène (doublet libre) sur l'orbitale σ^* antiliante du carbonyle, apparentée et directement orthogonale à l'orbitale liante σ ; pour une compréhension plus intime de ces symboles, le lecteur se référera au schéma d'orbitales moléculaires dessiné plus loin. C'est sur cette base que furent d'ailleurs élaborées les premières théories du pouvoir rotatoire des cétones optiquement actives ([41]). Il s'est cependant très vite avéré qu'une telle description est tout à fait erronée : l'étude de l'effet des solvants sur le spectre observé ([42, 43, 44]) d'une part, et l'évaluation des énergies de transition par les méthodes théoriques modernes ([45, 46, 47, 48]), d'autre part, ont montré définitivement que la transition étudiée est celle d'un électron non liant n de l'oxygène vers l'orbitale π^* antiliante associée et orthogonale à l'orbitale liante π du carbonyle ; l'énergie correspondante avoisine 3,49 eV (28300 cm^{-1}), alors que la transition $n \longrightarrow \sigma^*$ s'effectue à une énergie beaucoup plus élevée, de l'ordre de 7,1 eV ([45, 19]).

L'étude de l'influence des solvants est, nous l'avons précisé, entièrement en dehors du cadre de ce travail ; pour nous permettre d'aborder en connaissance de cause l'établissement des formules théoriques qui régissent l'intensité des diverses bandes de structure fine du spectre électronique observé à 3000 Å , nous allons tout d'abord indiquer très brièvement la construction des orbitales moléculaires qui interviennent dans les divers états électroniques du carbonyle.

I. ETATS ELECTRONIQUES DU GROUPEMENT CARBONYLE

De très nombreux auteurs se sont attachés à décrire par les méthodes de la chimie quantique les états électroniques du carbonyle, dans la personne de son représentant le plus simple, le formaldéhyde. Nous ne citerons que les travaux de Sidman ([47]), Anna-Sado ([46]), Sender-Berthier ([48]), Parks-Parr ([45]), les plus représentatifs de toute cette série de recherches ; ils sont en général basés sur une géométrie fixe de la molécule ; tout particulièrement Parks et Parr, appliquant leur méthode itérative de traitement des paires séparées d'électrons, ont montré l'influence que peut avoir sur l'organisation d'un groupe d'électrons la disposition des autres groupes. Notre but n'étant pas de rechercher la méthode la plus raffinée qui permette de reproduire

les énergies de transition et les densités électroniques, mais de préciser la forme des orbitales moléculaires correspondantes, d'une manière purement phénoménologique, nous allons nous contenter de retracer les grandes lignes d'un calcul semblable à celui qu'Anno et Sado employèrent dans le cas du formaldéhyde ([46]) et de la para-benzoquinone ([49]).

A. Orbitales moléculaires et paramètres numériques.

Nous allons pour l'instant considérer le problème de l'ensemble des 4 électrons (n, π) qui composent le carbonyle, en mettant à part les électrons σ et ceux des couches internes du carbone et de l'oxygène. Les orbitales moléculaires initiales seront :

$$\left.\begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_c + \chi_o\right) \\ \phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_c - \chi_o\right) \\ \phi_3 &= \chi_{on} \end{aligned}\right\}$$

où χ_c et χ_o sont les orbitales atomiques 2p du carbone et de l'oxygène qui concourent à l'élaboration de la liaison π, χ_{on} est l'orbitale non liante 2p de l'oxygène (doublet libre).

Il y a 6 manières de distribuer 4 électrons sur 3 orbitales moléculaires, d'où sont issus 6 singlets et 3 triplets. Mettant à part les triplets, nous voyons que les 6 orbitales de configuration des singlets sont :

$$\begin{aligned}
\Phi^s_{I} &= \left|\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_3 \bar{\phi}_3\right| \\
\Phi^s_{II} &= \left|\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2\right| \\
\Phi^s_{III} &= \left|\phi_2 \bar{\phi}_2 \phi_3 \bar{\phi}_3\right| \\
\Phi^s_{IV} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_3 \bar{\phi}_2\right| - \left|\phi_1 \bar{\phi}_1 \bar{\phi}_3 \phi_2\right|\right] \\
\Phi^s_{V} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|\phi_2 \bar{\phi}_2 \phi_3 \bar{\phi}_1\right| - \left|\phi_2 \bar{\phi}_2 \bar{\phi}_3 \phi_1\right|\right] \\
\Phi^s_{VI} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|\phi_3 \bar{\phi}_3 \phi_1 \bar{\phi}_2\right| - \left|\phi_3 \bar{\phi}_3 \bar{\phi}_1 \phi_2\right|\right]
\end{aligned}$$

Dans la base Φ^s_i de représentation choisie, l'hamiltonien relatif aux électrons n et π est alors représenté par la matrice indiquée à la page suivante, où :

$$\left.\begin{aligned} I_{ij} &= \int \phi_i(1) H_{coeur}(1)\, \phi_j(1)\, d\tau \\ (ij \mid kl) &= \int \phi_i(1)\, \phi_j(1)\, \frac{1}{r_{12}}\, \phi_k(2)\, \phi_l(2)\, d\tau \end{aligned}\right\}$$

qui sont respectivement des intégrales de coeur et d'échange classiques en mécanique quantique, Notons que les éléments de matrice ci-après valent quelles que soient les orbitales adoptées.

J \ I	I	II	III	IV	V	VI
I	$2I_{11}+2I_{33}+(11\|11)+4(11\|33)+(33\|33)-2(13\|13)$	$(23\|23)$	$(12\|12)$	$\sqrt{2}\left[I_{23}+2(11\|23)+(33\|23)-(12\|13)\right]$	$-\sqrt{2}\ (12\|23)$	$\sqrt{2}\left[I_{12}+(11\|12)+2(33\|12)-(13\|23)\right]$
II	$(23\|23)$	$2I_{11}+2I_{22}+(11\|11)+4(11\|22)+(22\|22)-2(12\|12)$	$(13\|13)$	$\sqrt{2}\left[I_{23}+2(11\|23)+(22\|23)-(12\|13)\right]$	$\sqrt{2}\left[I_{13}+(11\|13)+2(22\|13)-(12\|23)\right]$	$-\sqrt{2}\ (13\|23)$
III	$(12\|12)$	$(13\|13)$	$2I_{22}+2I_{33}+(22\|22)+4(22\|33)+(33\|33)-2(23\|23)$	$-\sqrt{2}\ (12\|13)$	$\sqrt{2}\left[I_{13}+2(22\|13)+(33\|13)-(23\|21)\right]$	$\sqrt{2}\left[I_{12}+(22\|21)+2(33\|21)-(32\|31)\right]$
IV	$\sqrt{2}\left[I_{23}+2(11\|23)+(33\|23)-(12\|13)\right]$	$\sqrt{2}\left[I_{23}+2(11\|23)+(22\|23)-(12\|13)\right]$	$-\sqrt{2}\ (12\|13)$	$2I_{11}+I_{22}+I_{33}+(11\|11)+2(11\|22)+2(11\|33)+(22\|33)-(12\|12)-(13\|13)+(23\|23)$	$-\left[I_{12}+(11\|12)+(22\|12)+(33\|21)-2(31\|32)\right]$	$-\left[I_{13}+(11\|31)+(33\|31)+(22\|31)-2(23\|21)\right]$
V	$-\sqrt{2}\ (12\|23)$	$\sqrt{2}\left[I_{13}+(11\|13)+2(22\|13)-(12\|23)\right]$	$\sqrt{2}\left[I_{13}+2(22\|13)+(33\|13)-(23\|21)\right]$	$-\left[I_{12}+(11\|12)+(22\|12)+(33\|21)-2(31\|32)\right]$	$I_{11}+2I_{22}+I_{33}+(22\|22)+2(11\|22)+2(22\|33)+(11\|33)-(12\|12)-(23\|23)+(13\|13)$	$-\left[I_{23}+(22\|32)+(33\|32)+(11\|32)-2(12\|13)\right]$
VI	$\sqrt{2}\left[I_{12}+(11\|12)+2(33\|12)-(13\|23)\right]$	$-\sqrt{2}\ (13\|23)$	$\sqrt{2}\left[I_{12}+(22\|21)+2(33\|21)-(32\|31)\right]$	$-\left[I_{13}+(11\|31)+(33\|31)+(22\|31)-2(23\|21)\right]$	$-\left[I_{23}+(22\|32)+(33\|32)+(11\|32)-2(12\|13)\right]$	$I_{11}+I_{22}+2I_{33}+(33\|33)+2(11\|33)+2(22\|33)+(11\|22)-(13\|13)-(23\|23)+(12\|12)$

B. Evaluation des intégrales moléculaires.

Adoptant les fonctions moléculaires d'Anno et Sado indiquées précédemment, on évalue immédiatement les intégrales de coeur ; si l'on a $\phi_i = \sum_p C_{ip}\,\chi_p$, on peut écrire :

$$I_{ij} = \sum_{pq} C_{ip} C_{jq} H^{coeur}_{pq},$$

ce qui donne ici :

j \ i	1	2	3
1	$\frac{1}{2}\alpha_c + \frac{1}{2}\alpha_o + \beta_{co}$	$\frac{1}{2}\alpha_c - \frac{1}{2}\alpha_o$	0
2	$\frac{1}{2}\alpha_c - \frac{1}{2}\alpha_o$	$\frac{1}{2}\alpha_c + \frac{1}{2}\alpha_o - \beta_{co}$	0
3	0	0	α_o^n

en posant, comme il est d'usage : $H^{coeur}_{CC} = \alpha_c$ $\quad H^{coeur}_{OO} = \alpha_o$

$H^{coeur}_{O^nO^n} = \alpha_o^n$ $\quad H^{coeur}_{CO} = \beta_{co}$

et en remarquant, pour des raisons de symétrie, que $H^{coeur}_{CO^n} = \beta^n_{co} = 0$ pour l'orbitale non liante de l'oxygène.

De même on trouve, dans l'hypothèse d'un recouvrement différentiel nul :

$(11|22) = 1/4\ [(CC|OO) + (OO|OO) + 2(CC|OO)]$
$(11|11) = 1/4\ [(CC|CC) + (OO|OO) + 2(CC|OO)]$
$(11|33) = 1/4\ [(CC|O^nO^n) + (OO|O^nO^n)]$
$(22|22) = 1/4\ [(CC|CC) + (OO|OO) + 2(CC|OO)]$
$(22|33) = 1/2\ [(CC|O^nO^n) + (OO|O^nO^n)]$
$(33|33) = (O^nO^n|O^nO^n)$
$(12|12) = 1/4\ [(CC|CC) + (OO|OO) - 2(CC|OO)]$
$(13|13) = 1/2\ (OO^n|OO^n)$
$(23|23) = 1/2\ (OO^n|OO^n)$

puis :
$(11|12) = 1/4\ [(CC|CC) - (OO|OO)]$ $\quad (33|12) = 1/2\ [(CC|O^nO^n) - (OO|O^nO^n)]$
$(11|13) = 0$ $\quad (33|23) = 0$
$(11|23) = 0$ $\quad (12|13) = 0$
$(22|13) = 0$ $\quad (12|13) = 0$
$(22|12) = 1/4\ [(CC|CC) - (OO|OO)]$ $\quad (12|23) = 0$
$(22|23) = 0$ $\quad (13|23) = -1/2\ (OO^n|OO^n)$

L'évaluation numérique des intégrales de coeur α et β se fait par l'intermédiaire des relations :

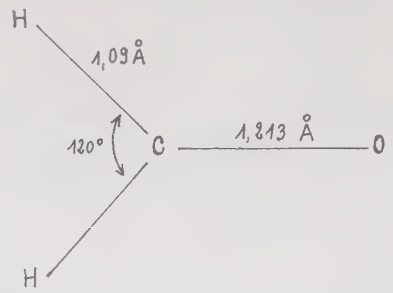
$\alpha_c = -W_c^{2p\pi} - (CC|OO) - (O:CC) - 2(H:CC) - 2(CC|O^nO^n)$
$\alpha_o = -W_o^{2p\pi} - (OO|CC) - (C:OO) - 2(H:OO) - 2(OO|O^nO^n)$
$\alpha_o^n = -W_o^{2p^n} - (O^nO^n|O^nO^n) - (O^nO^n|OO) - (O^nO^n|CC) - (C:O^nO^n) - 2(H:O^nO^n)$

où W est le potentiel d'ionisation de l'état de valence de l'électron correspondant, dont la valeur a été donnée par Skinner et Pritchard ([50]), tandis que (q : pp) est une intégrale coulombienne de pénétration, de la forme :

$$(q : pp) = -\int \chi_p^*(1)\, U_q(1)\, \chi_p(1)\, d\tau$$

U_q étant le potentiel issu de l'atome neutre.

Nous avons choisi pour le formaldéhyde la géométrie indiquée ci-contre, qui nous a permis de calculer les diverses intégrales mises en jeu ; les valeurs utilisées variant d'un auteur à l'autre, nous allons préciser les valeurs choisies pour les différentes constantes physiques, qui nous ont offert après essai le meilleur accord avec les valeurs expérimentales des énergies de transition.



$W_C^{2p\pi} = 11{,}42$ eV	$(CC\|CC) = 10{,}84$ eV	$(C : OO) = 1{,}30$ eV	$\beta_{CO}^{\pi} = -3{,}00$ eV
$W_O^{2p\pi} = 17{,}32$ eV	$(OO\|OO) = (O^nO^n\|O^nO^n) = 14{,}67$ eV	$(O : CC) = 0{,}95$ eV	$\beta_{CO}^{n} = 0$ eV
$W_O^{2pn} = 15{,}06$ eV	$(OO\|O^nO^n) = 12{,}87$ eV	$(CC\|OO) = 8{,}60$ eV	
	$(OO^n\|OO^n) = 0{,}90$ eV	$(CC\|O^n\,O^n) = 8{,}60$ eV	

Ces valeurs, utilisées conjointement par Sidman ([47]) et par Parks-Parr ([45]), diffèrent un peu de celles qu'emploient Anno et Sado ([46]) en ce qui concerne les potentiels d'ionisation et les intégrales coulombiennes ; de même, la valeur choisie pour β_{CO}^{π} est celle de Sidman, alors qu'Anno et Sado proposaient d'utiliser la fonction de Kon ([51]), qui donnerait dans ce cas $\beta_{CO} = -2{,}77$eV. Les intégrales de pénétration s'évaluent au moyen des tables de Kopineck ([53]).

C. Niveaux d'énergie (n, π) et transitions électroniques.

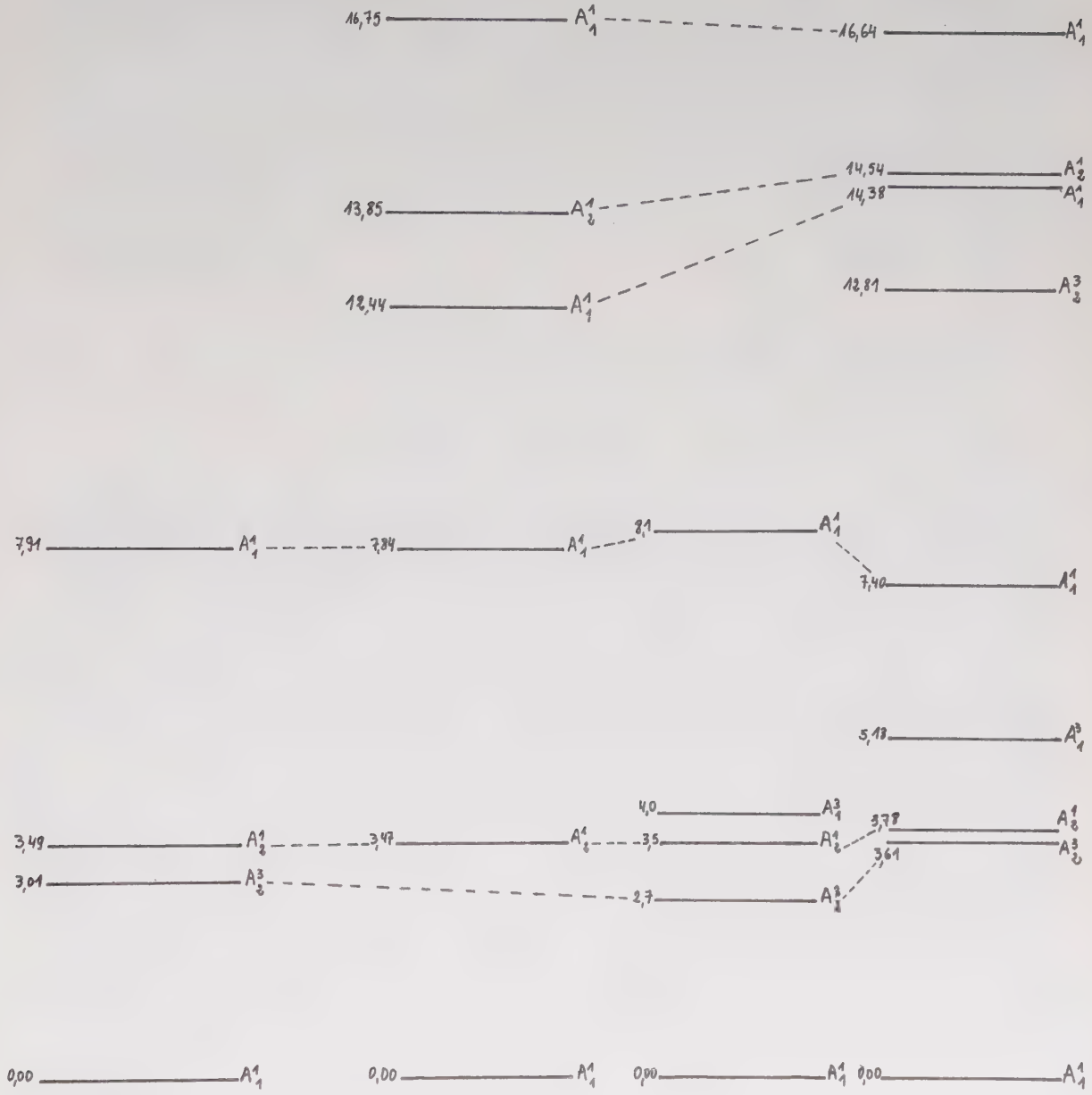
Utilisant ces valeurs numériques, la matrice représentative de l'hamiltonien relatif aux quatre électrons n et π s'écrit :

J \ I	I	II	III	IV	V	VI
I	- 134,98	0,45	2,08	0	0	3,68
II	0,45	- 123,86	0,45	0	0	0,64
III	2,08	0,45	- 122,98	0	0	3,68
IV	0	0	0	- 130,78	- 4,23	0
V	0	0	0	- 4,23	- 124,78	0
VI	3,68	0,64	3,68	0	0	- 126,90

en négligeant, comme en méthode de Hückel, les recouvrements différentiels. Après diagonalisation, on trouve les valeurs et vecteurs propres suivants :

E	Φ_{I}	Φ_{II}	Φ_{III}	Φ_{IV}	Φ_{V}	Φ_{VI}	Type
- 119,69	0,242	0,193	0,783	0	0	0,540	A_1
- 122,59	0	0	0	- 0,459	0,888	0	A_2
- 124,00	-0,016	0,978	- 0,198	0	0	- 0,056	A_1
- 128,60	0,246	- 0,071	- 0,588	0	0	0,767	A_1
- 132,97	0	0	0	0,888	0,459	0	A_2
- 136,44	0,938	- 0,014	- 0,051	0	0	- 0,341	A_1

et les diverses transitions électroniques issues du fondamental sont :



Dans le calcul précédent, nous avons laissé de côté les états triplets, ce qui, vu l'accord expérimental, n'a pas eu grosse influence sur le résultat. Il faut souligner une erreur commune à plusieurs publications (Sidman, Sidman-Pople ([19]), Parr-Parks), concernant la position du niveau excité (n, π^x), de représentation A^1_2 ; les publications citées le placent à 4, 3 eV, ce qui est erroné : l'examen du spectre du formaldéhyde que nous avons présenté au chapitre II montre sans ambiguité que le O-O de la transition, situé entre les bandes A_o (ν = 28313 cm^{-1}) et a_o (ν = 28196 cm^{-1}), avoisine la demi-somme de ces deux fréquences (Brand, [17]), soit ν = 28257 cm^{-1} qui correspond bien à la valeur 3,49 eV calculée pour l'énergie de la transition (c'est d'ailleurs la valeur utilisée par Anno-Sado).

D. Indices de liaison.

Ils s'évaluent immédiatement à partir des coefficients donnés précédemment pour les fonctions propres et on trouve notamment, pour les deux états électroniques $n^2\pi^2$ (A_1^1) fondamental et $n\pi^2\pi^{x}$ (A_2^1) excité, respectivement $p_{co}^{\pi} = 0,877$ et $p_{co}^{\pi} = 0,289$. La valeur qu'on peut tirer des fonctions proposées par Sidman-Pople est $p_{co}^{\pi} = 0,988$ pour l'état fondamental.

Il est intéressant de comparer ces valeurs avec ce que fournissent les résultats expérimentaux de l'analyse vibrationnelle : on peut relier la longueur de la liaison C - O à la constante de force d'élongation de cette liaison, au moyen de la relation empirique de Badger ([54, 55]) :

$$r_{co} = \frac{C^{1/3}}{(k'_{co})^{1/3}} + d_{co} \qquad \text{avec} \quad \begin{cases} d_{co} = 0,68\ \text{Å} \\ C^{1/3} = 12,3 \quad \text{et} \quad k'_{co} = 10^{-5} k_{co} \end{cases}$$

D'autre part, Anno et Sado ([49, 52]), étudiant les vibrations de la para-benzoquinone, ont proposé de relier r_{co} à l'indice de liaison p_{co} par la relation linéaire .

$$r_{co} = a p_{co}^{\pi} + b \qquad \text{avec} \quad \begin{cases} a = -0,238 \\ b = 1,427 \end{cases}$$

Dans le cas du formaldéhyde, la vibration d'élongation de la liaison C - O s'effectue à la fréquence $\bar{\nu}_{co} = 1743,6$ cm-1 , ce qui correspond à une constante de force $k_{co} = 12,288.10^5$ dyne/cm ; on trouve alors $r_{co} = 1,213$ Å en excellent accord avec la valeur obtenue par les mesures de spectroscopie et de diffraction de rayons X. Et la relation d'Anno-Sado conduit à $p_{co}^{\pi} = 0,899$, en bon accord avec la valeur calculée précédemment.

Dans l'état ($n\pi^{x}$) excité, la fréquence d'élongation est $\bar{\nu}_{co} = 1180$ cm-1 pour une constante de force $k_{co} = 5,626.10^5$ dyne/cm. La longueur de liaison trouvée grâce à la règle de Badger est $r_{co} = 1,37$ Å , un peu supérieure à la valeur réelle 1,32 Å adoptée par Brand ([17]) et il lui correspond un indice de liaison $p_{co}^{\pi} = 0,234$, voisin de la valeur 0,289 trouvée ci-dessus.

En tout état de cause les variations de longueur des liaisons sont peu sensibles dans le fondamental, les deux relations précédentes ne sont qu'approximatives, d'une part, et, d'autre part, le calcul que nous avons présenté est fort simplifié car il ne résoud que le problème à 4 électrons n et π . Il est bien certain qu'une méthode de résolution du type de celle de Parks et Parr représente un stade plus raffiné de l'étude car elle tient compte des électrons σ et de leur réorganisation dans les différents niveaux, laquelle doit certainement influer sur la constante de force d'élongation de la liaison. Enfin, le calcul complet doit faire intervenir les atomes d'hydrogène adjacents au carbonyle, dont la présence délocalise quelque peu le doublet « libre » de l'oxygène, considéré jusqu'ici comme entièrement non liant ; certaines études récentes ([56, 57]) du formaldéhyde par la méthode du champ self-consistant indiquent que les orbitales n et π^{x} sont de la forme :

$$\phi_n = 0,905\ \chi^{o}_{2py} - 0,270\ \chi^{c}_{2py} - 0,299\ (\chi^{H_1}_{1s} - \chi^{H_2}_{1s})$$

$$\phi_{\pi^x} = 0,812\ \chi^{o}_{2px} - 0,779\ \chi^{c}_{2px}$$

Une part notable de la densité de charges est localisée sur le groupement méthylène et un traitement semblable de composés carbonylés plus complexes révélerait sans doute une délocalisation analogue des électrons du doublet de l'oxygène. Dans le cas du formaldéhyde, la transition $n \longrightarrow \pi^{x}$ met donc en jeu , pour une certaine part, un transfert de charges des atomes d'hydrogène sur l'orbitale π^{x} antiliante du carbonyle ; la composante de transfert de charges de la transition,

qui est nulle pour le groupe C_{2v}, devient alors permise du point de vue du moment dipolaire électrique, avec une polarisation en y, lorsque la molécule subit la vibration qui écarte les atomes d'hydrogène du plan moléculaire.

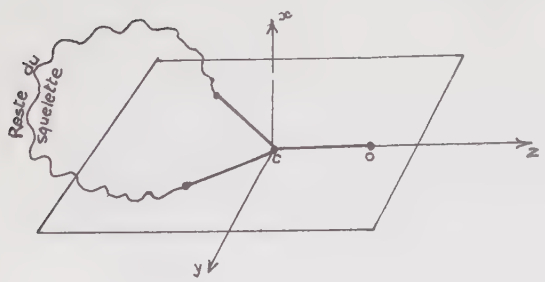
Nous ne reviendrons pas sur la nécessité d'inclure dans le calcul le caractère donneur de charges des groupements voisins du carbonyle ; cette insertion, indispensable lorsqu'on veut envisager notamment l'action d'halogènes vicinaux ou de groupements porteurs de doublets libres sur la transition $n \rightarrow \pi^*$ ([9]), est une des raisons pour lesquelles nous avons limité notre étude à l'action de groupements à caractère donneur plus faible, tels que des chaînes carbonées, pour lesquels on peut envisager un simple effet additif de la perturbation introduite. D'ailleurs, nous avons remarqué, par l'examen des résultats spectroscopiques du chapitre II, combien la transition $n \rightarrow \pi^*$ des dérivés carbonylés est insensible, par la position de son spectre, à la substitution progressive du groupement carbonyle.

II. PERTURBATIONS VIBRONIQUES DANS LE CARBONYLE SUBSTITUE

Au chapitre II nous avons déjà mis en évidence l'importance que revêt, pour l'étude de la bande spectrale à 3000 Å, l'introduction des vibrations totalement ou non symétriques du chromophore ; l'intervention de ces vibrations, sous forme de perturbation vibronique du chromophore le plus général, a été traitée au chapitre III. Il nous reste maintenant à voir comment ces résultats s'appliquent au cas du carbonyle.

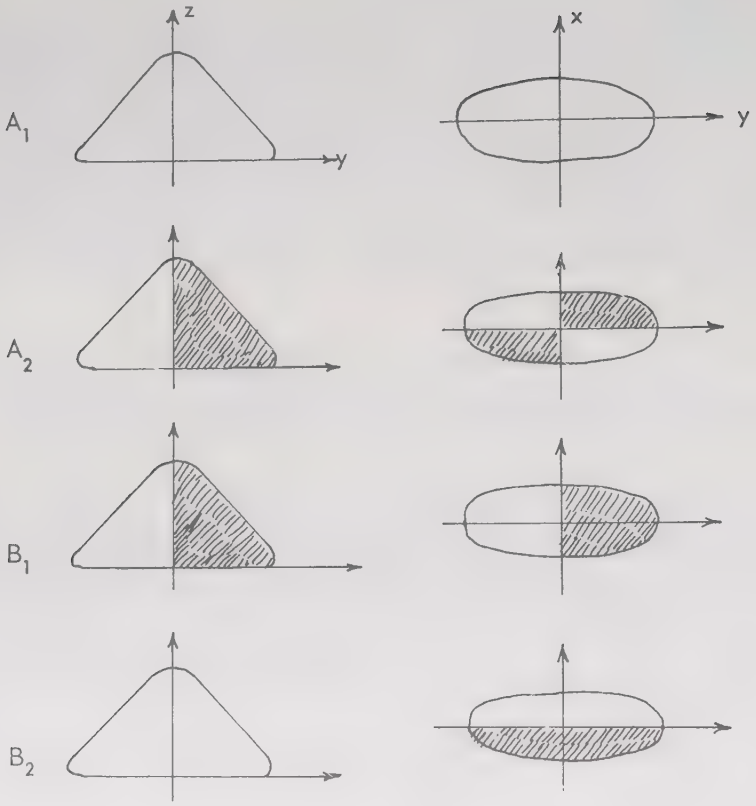
A. Groupe de symétrie local et vibrations.

Le carbonyle, possédant en soi deux plans de symétrie orthogonaux yz et xz, et un axe binaire z (schéma ci-contre), appartient au groupe de symétrie C_{2v}, qui possède quatre représentations irréductibles A_1, A_2, B_1, B_2, dont le comportement dans les quatre opérations fondamentales du groupe (identité E, symétries σ_{xy}, σ_{xz}, C_z) est indiqué dans le tableau de caractères :



	E	σ_{yz}	σ_{xz}	C_z
A_1	1	1	1	1
A_2	1	- 1	- 1	1
B_1	1	1	- 1	- 1
B_2	1	- 1	1	- 1

et peut se schématiser (Moffitt, [58]) :



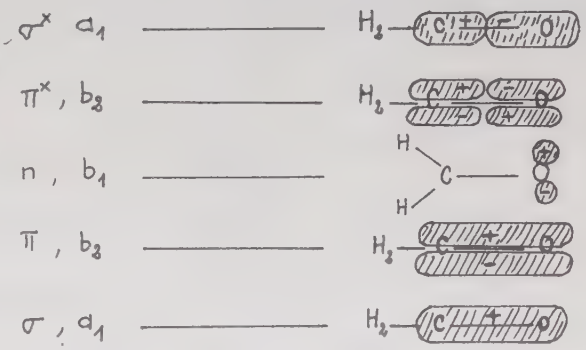
Les modes de vibration principaux appartiennent aux représentations A_1 , B_1 , B_2 ; dans le cas du formaldéhyde notamment, on a 6 modes normaux ($3\,a_1 + 2b_1 + b_2$) et l'analyse vibrationnelle du chapitre II nous a fourni leurs fréquences aussi bien dans l'état fondamental que dans l'état excité. Il est à noter que seul le formaldéhyde appartient réellement, du fait de sa molécule entière, au groupe C_{2v} ; ce n'est plus qu'approximativement vrai dans le cas de l'acétone, du fait de la rotation des groupements CH_3 autour des liaisons C-C, et c'est certainement faux dans le cas de l'acétaldéhyde qui, lui, appartient au groupe C_s. Cependant nous avons vu qu'il n'y a pas grand changement, du point de vue vibrationnel, lorsqu'on passe du formaldéhyde à l'acétaldéhyde (ni même, d'ailleurs, aux formaldéhydes halogénés qui conservent de ce point de vue les mêmes caractéristiques principales que le formaldéhyde, bien que les valeurs des fréquences soient modifiées ([59]). Ceci confirme que la modification des caractéristiques vibrationnelles du groupement carbonyle par le restant du squelette est faible et qu'on peut, en première approximation, décrire les faits spectroscopiques principaux en conservant le groupe C_{2v} qui constitue, comme le nomme notamment Platt, le groupe de symétrie local du chromophore.

B. Niveaux électroniques.

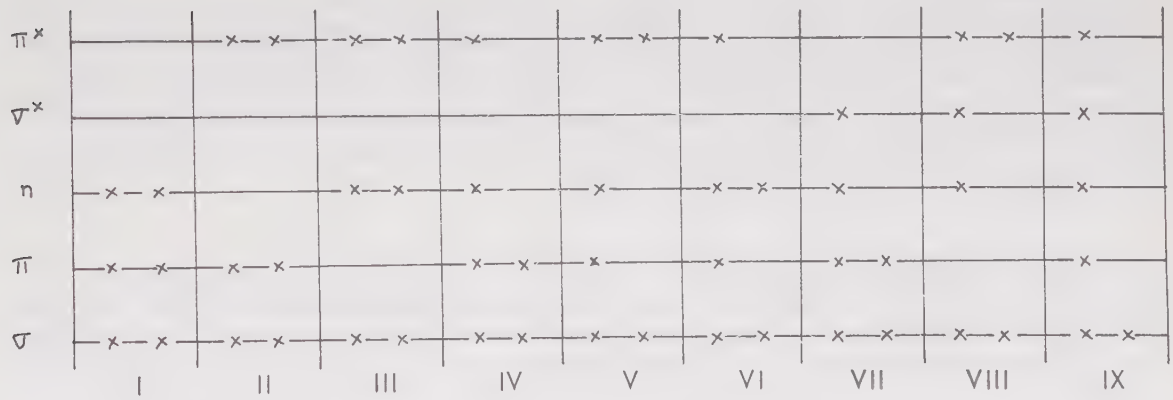
L'étude du paragraphe I n'a concerné que les quatre électrons n et π, les moins « liés » de la molécule ; l'accord entre les niveaux d'énergie ainsi calculés et les niveaux expérimentaux, ainsi que la valeur trouvée pour les densités électroniques, d'une part, et d'autre part les résultats du calcul self-consistant complet, montrent que ce modèle est suffisant, en première appro-

ximation, pour rendre compte des faits spectroscopiques principaux. Cependant, et l'étude de la perturbation vibronique va le confirmer, il est nécessaire de tenir compte, tout au moins d'une manière formelle, des électrons σ qui forment l'orbitale liante la plus basse du carbonyle. L'introduction de cette orbitale σ et de l'orbitale antiliante σ^x qui lui est associée et orthogonale permet d'obtenir les niveaux d'énergie fondamentale et excités les plus bas qui puissent intervenir de façon notable.

Soient donc σ, π, n, π^x, σ^x les orbitales moléculaires intéressantes, dont les niveaux s'étagent comme l'indique le schéma ci-contre : (23)



Nous envisagerons pour le calcul les neuf configurations électroniques suivantes :



qui représentent toutes les manières de répartir les quatre électrons π, n en jeu entre les quatre niveaux π, n, π^x, σ^x, l'orbitale σ^x étant supposée satisfaire déjà par construction l'hamiltonien et peu sensible aux perturbations dues au reste du squelette moléculaire, et de façon à n'introduire que des transitions monoélectroniques entre ces niveaux.

Les orbitales de configuration correspondantes sont, avec les représentations de C_{2v} auxquelles elles appartiennent :

Ia $\Phi_{I} = \left|\pi\,\bar{\pi}\,n\,\bar{n}\,\sigma\bar{\sigma}\right|$ A_1

IIa $\Phi_{II} = \left|\sigma\bar{\sigma}\,\pi\,\bar{\pi}\,\pi^{x}\bar{\pi}^{x}\right|$ A_1

IIIa $\Phi_{III} = \left|\sigma\bar{\sigma}\,\pi^{x}\bar{\pi}^{x}\,n\,\bar{n}\right|$ A_1

IVa $\Phi_{IV} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|\sigma\bar{\sigma}\,\pi\,\bar{\pi}\,\pi^{x}\bar{n}\right| - \left|\sigma\bar{\sigma}\,\pi\bar{\pi}\,\bar{\pi}^{x}n\right|\right]$ A_2

Va $\Phi_{V} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|\sigma\bar{\sigma}\,\pi\,\bar{n}\,\pi^{x}\bar{\pi}^{x}\right| - \left|\sigma\bar{\sigma}\,\bar{\pi}\,n\,\pi^{x}\bar{\pi}^{x}\right|\right]$ A_2

VIa $\Phi_{VI} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|\sigma\bar{\sigma}\pi\bar{\pi}^{x}\,n\,\bar{n}\right| - \left|\sigma\bar{\sigma}\bar{\pi}\pi^{x}\,n\,\bar{n}\right|\right]$ A_1

VIIa $\Phi_{VII} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|\sigma\bar{\sigma}\,\pi\,\bar{\pi}\,\sigma^{x}\bar{n}\right| - \left|\sigma\bar{\sigma}\,\pi\bar{\pi}\,\bar{\sigma}^{x}n\right|\right]$ B_1

VIIIa $\Phi_{VIII} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|\sigma\bar{\sigma}\,\pi^{x}\bar{\pi}^{x}\sigma^{x}\bar{n}\right| - \left|\sigma\bar{\sigma}\,\pi^{x}\bar{\pi}^{x}\bar{\sigma}^{x}n\right|\right]$ B_1

IXa $\Phi_{IX} = \frac{1}{2}\left[\left|\sigma\bar{\sigma}\,\pi\bar{\pi}^{x}\sigma^{x}\bar{n}\right| - \left|\sigma\bar{\sigma}\,\pi\bar{\pi}^{x}\bar{\sigma}^{x}n\right| - \left|\sigma\bar{\sigma}\,\bar{\pi}\pi^{x}\sigma^{x}\bar{n}\right| + \left|\sigma\bar{\sigma}\,\bar{\pi}\pi^{x}\bar{\sigma}^{x}n\right|\right]$ B_1

Comme nous l'avons précisé, σ et σ^{x} sont supposées satisfaire par construction l'hamiltonien du carbonyle, tandis que π et π^{x} sont quelconques et pourront être, par exemple, celles que nous avons introduites au début du paragraphe I. Les configurations choisies, qui ne représentent pas l'ensemble des possibilités, vont permettre de rendre compte des trois transitions intéressantes pour nous, car les plus basses du point de vue énergétique : $n \rightarrow \bar{\pi}^{x}$, $\pi \rightarrow \pi^{x}$, et $n \longrightarrow \sigma^{x}$. On voit qu'on peut laisser de côté la partie $\sigma\,\bar{\sigma}$ commune, sans influence sur les autres et employer les 9 orbitales de configuration :

Ib $\Phi_{I} = \left|\pi\,\bar{\pi}\,n\,\bar{n}\right|$ de représentation A_1

IIb $\Phi_{II} = \left|\pi\,\bar{\pi}\,\pi^{x}\bar{\pi}^{x}\right|$ A_1

IIIb $\Phi_{III} = \left|\pi^{x}\bar{\pi}^{x}\,n\,\bar{n}\right|$ A_1

IVb $\Phi_{IV} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|\pi\,\bar{\pi}\,\pi^{x}\bar{n}\right| - \left|\pi\,\bar{\pi}\,\bar{\pi}^{x}n\right|\right]$ A_2

Vb $\Phi_{V} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|\pi^{x}\bar{\pi}^{x}\pi\,\bar{n}\right| - \left|\pi^{x}\bar{\pi}^{x}\bar{\pi}\,n\right|\right]$ A_2

VIb $\Phi_{VI} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|n\,\bar{n}\,\pi\bar{\pi}^{x}\right| - \left|n\,\bar{n}\,\bar{\pi}\,\pi^{x}\right|\right]$ A_1

VIIb $\Phi_{VII} = \frac{1}{\sqrt{}}\left[\left|\pi\,\bar{\pi}\,\sigma^{x}\,\bar{n}\right| - \left|\pi\bar{\pi}\bar{\sigma}^{x}n\right|\right]$ B_1

VIIIb $\Phi_{VIII} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|\pi^{x}\bar{\pi}^{x}\sigma^{x}\bar{n}\right| - \left|\pi^{x}\bar{\pi}^{x}\bar{\sigma}^{x}n\right|\right]$ B_1

IXb $\Phi_{IX} = \frac{1}{2}\left[\left|\pi\bar{\pi}^{x}\sigma^{x}\bar{n}\right| - \left|\pi\bar{\pi}^{x}\bar{\sigma}^{x}n\right| - \left|\bar{\pi}\,\pi^{x}\sigma^{x}\bar{n}\right| + \left|\bar{\pi}\,\pi^{x}\bar{\sigma}^{x}n\right|\right]$ B_1

Il est nécessaire de bien noter que les six premières orbitales de configuration sont celles que nous avons utilisées au paragraphe I ; seules Φ_{VII}, Φ_{VIII}, Φ_{IX}, font intervenir le niveau σ^x supplémentaire ; comme nous avons supposé σ et σ^x convenablement construites a priori, nous n'avons pas besoin, tant pour le calcul d'interaction de configuration, que pour l'étude des transitions monoélectroniques, de tenir compte des configurations où σ^x serait remplie complètement.

Dans ces conditions, l'hamiltonien H_{co} relatif au carbonyle seul, que nous nommerons dans toute la suite le « carbonyle nu », va mélanger Φ_I, Φ_{II}, Φ_{III} et Φ_{VI}, d'une part, Φ_{IV} et Φ_V d'autre part, et, enfin, Φ_{VII}, Φ_{VIII} et Φ_{IX} ; chacun de ces groupes forme un bloc sans interaction avec les autres, tout au moins tant que H_{co} seul est en jeu. Après diagonalisation de la matrice d'énergie, on trouve une série de 9 fonctions qui seront les fonctions propres de base du carbonyle nu :

$$\Psi_1 = A_{1I}\Phi_I + A_{1II}\Phi_{II} + A_{1III}\Phi_{III} + A_{1VI}\Phi_{VI} \qquad A_1$$

$$\Psi_2 = A_{2I}\Phi_I + A_{2II}\Phi_{II} + A_{2III}\Phi_{III} + A_{2VI}\Phi_{VI} \qquad A_1$$

$$\Psi_3 = A_{3I}\Phi_I + A_{3II}\Phi_{II} + A_{3III}\Phi_{III} + A_{3VI}\Phi_{VI} \qquad A_1$$

$$\Psi_4 = A_{4IV}\Phi_{IV} + A_{4V}\Phi_V \qquad A_2$$

$$\Psi_5 = A_{5IV}\Phi_{IV} + A_{5V}\Phi_V \qquad A_2$$

$$\Psi_6 = A_{6I}\Phi_I + A_{6II}\Phi_{II} + A_{6III}\Phi_{III} + A_{6VI}\Phi_{VI} \qquad A_1$$

$$\Psi_7 = A_{7VII}\Phi_{VII} + A_{7VIII}\Phi_{VIII} + A_{7IX}\Phi_{IX} \qquad B_1$$

$$\Psi_8 = A_{8VII}\Phi_{VII} + A_{8VIII}\Phi_{VIII} + A_{8IX}\Phi_{IX} \qquad B_1$$

$$\Psi_9 = A_{9VII}\Phi_{VII} + A_{9VIII}\Phi_{VIII} + A_{9IX}\Phi_{IX} \qquad B_1$$

Ces 9 fonctions correspondent au carbonyle nu ; les coefficients de $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4, \Psi_5, \Psi_6$ ont été déterminés au paragraphe I, auquel le lecteur est invité à se reporter. Dès que l'on a affaire à un carbonyle substitué, il est nécessaire de tenir compte de l'influence des substituants qui va les mélanger entre elles ; il est bien certain que lorsque la perturbation issue des substituants est totalement symétrique dans le groupe de symétrie local C_{2v} du carbonyle, son effet sera seulement de mélanger entre eux les niveaux de représentation A_1 d'une part, A_2 d'autre part et, enfin, B_1, exactement comme le fait H_{co} ; les coefficients d'interaction entre ces trois groupes sont nuls. Par contre, lorsque le potentiel n'est plus symétrique, on doit s'attendre à ce que le mélange des fonctions ne soit plus aussi restreint, il doit s'étendre à des interactions $A_1 - A_2$, $A_1 - B_1$, etc. La similitude des caractéristiques spectrales, observées au chapitre II, du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde, pour lesquels l'effet de destruction de la symétrie initiale serait le plus important eu égard à la position vicinale des substituants, montre cependant que de telles interactions, introduites par l'asymétrie du squelette, entre les types A_1 et A_2 et autres, doivent être extrêmement faibles ; elles mettent en jeu, comme l'a remarqué Platt ([20]), des orbitales atomiques de répartition spatiale très différente ; aussi les négligerons-nous dans tout ce qui va suivre. De même, comme nous l'avions annoncé à la fin du paragraphe I, nous ne tiendrons pas compte, dans le cadre de ce travail, du transfert de charge, qui intervient pourtant dans une certaine mesure ; ceci revient à considérer l'effet des groupements substituants comme purement inductif. On ne doit pas perdre de vue que notre objet n'est, somme toute, que de montrer si une telle restriction n'empêche pas de serrer de suffisamment près la réalité.

Soit donc V le potentiel issu des groupements substituants ; la forme de V sera explicitée en détail au chapitre VI. Les orbitales moléculaires propres du carbonyle substitué seront alors, au premier ordre :

$$\Psi_1^\circ = \psi_1 + \frac{(\psi_1|V|\psi_2)}{E_1 - E_2}\psi_2 + \frac{(\psi_1|V|\psi_3)}{E_1 - E_3}\psi_3 + \frac{(\psi_1|V|\psi_6)}{E_1 - E_6}\psi_6 \quad \text{de représentation} \quad A_1$$

$$\Psi_2^\circ = \psi_2 + \frac{(\psi_1|V|\psi_2)}{E_2 - E_1}\psi_1 + \frac{(\psi_3|V|\psi_3)}{E_2 - E_3}\psi_3 + \frac{(\psi_3|V|\psi_6)}{E_2 - E_6}\psi_6 \quad A_1$$

$$\Psi_3^\circ = \psi_3 + \frac{(\psi_1|V|\psi_3)}{E_3 - E_1}\psi_1 + \frac{(\psi_3|V|\psi_3)}{E_3 - E_2}\psi_2 + \frac{(\psi_3|V|\psi_6)}{E_3 - E_6}\psi_6 \quad A_1$$

$$\Psi_4^\circ = \psi_4 + \frac{(\psi_4|V|\psi_5)}{E_4 - E_5}\psi_5 \quad A_2$$

$$\Psi_5^\circ = \psi_5 + \frac{(\psi_4|V|\psi_5)}{E_5 - E_4}\psi_4 \quad A_2$$

$$\Psi_6^\circ = \psi_6 + \frac{(\psi_1|V|\psi_6)}{E_6 - E_1}\psi_1 + \frac{(\psi_2|V|\psi_6)}{E_6 - E_2}\psi_2 + \frac{(\psi_3|V|\psi_6)}{E_6 - E_3}\psi_3 \quad A_1$$

$$\Psi_7^\circ = \psi_7 + \frac{(\psi_7|V|\psi_8)}{E_7 - E_8}\psi_8 + \frac{(\psi_7|V|\psi_9)}{E_7 - E_9}\psi_9 \quad B_1$$

$$\Psi_8^\circ = \psi_8 + \frac{(\psi_7|V|\psi_8)}{E_8 - E_7}\psi_7 + \frac{(\psi_8|V|\psi_9)}{E_8 - E_9}\psi_9 \quad B_1$$

$$\Psi_9^\circ = \psi_9 + \frac{(\psi_7|V|\psi_9)}{E_9 - E_7}\psi_7 + \frac{(\psi_8|V|\psi_9)}{E_9 - E_8}\psi_8 \quad B_1$$

et c'est sur elles que va s'exercer la perturbation vibronique.

C. Symétrie des niveaux.

Nous allons maintenant déterminer les règles de sélection de la transition $n \longrightarrow \pi^*$, qui correspond au passage de ψ_1 à ψ_4 ; nous indiquons tout d'abord les fonctions et moments qui sont diagonaux dans les diverses représentations de C_{2v} :

REPRESENTATION	FONCTION	OPERATEUR, MOMENT
A_1	z	T_z , D_z
A_2		R_z , M_z
B_1	x	R_y , T_x ; M_y , D_x
B_2	y	R_x , T_y ; M_x , D_y

On voit immédiatement que, comme la configuration (n) (π^*) appartient à la représentation A_2 , la transition $n \longrightarrow \pi^*$, du type $A_1 \rightarrow A_2$ n'est permise que du point de vue du moment magnétique M_z . Effectivement, comme nous l'avons vu au chapitre II, l'étude de Callomon et Innes ([21]) concernant la série de bandes parallèles du formaldéhyde, a confirmé qu'elles correspondaient bien à une transition de dipôle magnétique, formant une progression avec pour origine la bande O - O du spectre, malgré un léger décalage dû au dédoublement d'inversion ; aussi bien les calculs monoélectroniques simples que les calculs self-consistants cités plus haut ([56, 57]) ont permis à Mason ([60]) de déterminer pour cette transition un moment magnétique de 1, 1 magnéton de Bohr, dont la valeur concorde bien avec l'intensité observée de la bande parallèle ([21]) et rend de plus compte des valeurs observées de force rotatoire des cétones asymétriques [60, 10].

Par contre, pour rendre compte des bandes perpendiculaires, d'intensité beaucoup plus élevée en valeur relative, il est nécessaire de faire intervenir des vibrations non totalement symétriques de l'état excité ; nous supposerons l'état électronique fondamental dénué d'excitation vibrationnelle, négligeant ainsi les bandes chaudes, dont les travaux de Brand, Callomon et Innes ont montré la faible importance. Dans ces conditions, si l'on fait intervenir la vibration (ℓ) de l'état excité et si l'on appelle Ψ'_{ev} la fonction vibronique fondamentale, Ψ''_{ev} la fonction vibronique excitée, il est aisé de bâtir le tableau suivant, qui donne les représentations des divers niveaux, ainsi que les moments permis correspondants :

	VIBRATION	Ψ'_{ev}	Ψ''_{ev}	REPRESENTATION DU MOMENT	MOMENT
sans vibration, ou avec vibration totalement symétrique	A_1	A_1	A_2	A_2	M_z
vibrations non totalement symétriques de l'état excité	B_1	A_1	B_2	B_2	M_y , D_x
	B_2	A_1	B_1	B_1	M_x , D_y

On voit que la vibration de type B_2, donnant à Ψ''_{ev} le type B_1, lui permet de se mélanger avec les fonctions Ψ°_7, Ψ°_8, Ψ°_9 , de type B_1 également , de sorte que la transition $n \longrightarrow \pi^*$ devient permise par interaction vibronique avec la transition $n \longrightarrow \sigma^*$, relativement voisine et qui, elle, est permise du point de vue du dipôle électrique, avec un moment de transition dirigé suivant l'axe y , dans le plan du carbonyle. C'est exactement le résultat obtenu par l'étude spectroscopique qui montre que les bandes perpendiculaires les plus importantes du spectre du formaldéhyde sont polarisées dans le plan de la molécule ; la conservation de ce phénomène dans le cas de l'acétaldéhyde montre, d'autre part, que la destruction de la symétrie C_{2v}, par passage au groupe pyramidal C_s , est sans grande influence sur les spectres obtenus. Enfin, si certaines bandes du spectre, d'ailleurs douteuses et d'intensité très faible ([17]), pourraient être polarisées perpendiculairement au plan moléculaire, elles mettraient en jeu une vibration de type B_1 (vibrations ν_4 et ν_5), donc

l'interaction du niveau vibronique excité avec un niveau de type B_2 , qui ne figure pas parmi les niveaux les plus immédiatement accessibles à partir du fondamental ; peut-être une étude des orbitales de transfert de charge renseignerait-elle à ce sujet. De toute manière, l'insignifiance de ces transitions nous les a fait négliger dans le présent travail.

D. Perturbation vibronique.

En conséquence nous avons axé le calcul de la perturbation vibronique sur le modèle suivant :

- l'état électronique fondamental n'est pas perturbé, son excitation vibrationnelle étant supposée nulle ; la fonction vibronique correspondante est donc :

$$\Psi_1^\circ \; N_o^\circ = \left[\Psi_1 + \frac{(\Psi_1|V|\Psi_2)}{E_1 - E_2}\Psi_2 + \frac{(\Psi_1|V|\Psi_3)}{E_1 - E_3}\Psi_3 + \frac{(\Psi_1|V|\Psi_6)}{E_1 - E_6}\Psi_6 \right] N_o^{B_2} \; N_o^{A_1}$$

où $N_o^{B_2}$, $N_o^{A_1}$ sont respectivement les fonctions vibrationnelles d'ordre zéro, de type B_2 et A_1 (cette dernière, totalement symétrique, conduisant aux progressions observées) de l'état fondamental.

- l'état excité Ψ_4° est perturbé, d'une part, par la vibration de type b_2 (ν_6) et par une vibration totalement symétrique de type a_1 (ν_1) qui forme, comme nous l'avons dit, la base des progressions vibrationnelles observées. L'ordre dans lequel interviennent ces deux perturbations étant évidemment sans importance, nous commencerons par la vibration a_1 . Après son intervention, les fonctions vibroniques sont :

$$\begin{cases} \Psi_4^1 = \Psi_4^\circ + C'^{(A_1)}_{45}\,\Psi_5^\circ \\ \Psi_5^1 = \Psi_5^\circ - C'^{(A_1)}_{45}\,\Psi_4^\circ \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Psi_7^1 = \Psi_7^\circ + C'^{(A_1)}_{78}\,\Psi_8^\circ + C'^{(A_1)}_{79}\,\Psi_9^\circ \\ \Psi_8^1 = \Psi_8^\circ - C'^{(A_1)}_{78}\,\Psi_7^\circ + C'^{(A_1)}_{89}\,\Psi_9^\circ \\ \Psi_9^1 = \Psi_9^\circ - C'^{(A_1)}_{79}\,\Psi_7^\circ - C'^{(A_1)}_{89}\,\Psi_8^\circ \end{cases}$$

où les $C'^{(A_1)}_{ij}$ correspondent aux notations du chapitre III. Leur explicitation serait trop longue pour être reproduite ici ; notons simplement qu'au premier ordre :

$$C'^{(A_1)}_{45} = \frac{(\Psi_4|H'^{(A_1)}_{co}|\Psi_5)}{E_4 - E_5} + \frac{(\Psi_5|H'^{(A_1)}_{co}|\Psi_5) - (\Psi_4|H'^{(A_1)}_{co}|\Psi_4)}{(E_4 - E_5)^2}(\Psi_4|V|\Psi_5)$$

Le lecteur intéressé rétablira sans peine la forme des autres coefficients.

Puis la vibration de type b_2 vient mélanger Ψ_4^1 avec Ψ_7^1 , Ψ_8^1 , Ψ_9^1 , sous la forme :

$$\Psi_4^2 = \Psi_4^1 + C'^{(B_2)}_{47}\,\Psi_7^1 + C'^{(B_2)}_{48}\,\Psi_8^1 + C'^{(B_2)}_{49}\,\Psi_9^1$$

De même que précédemment nous n'expliciterons pas, pour des impératifs de place, les divers coefficients ; il faut laisser tomber, dans l'approximation où nous nous plaçons, une foule de termes très faibles, notamment par leur dénominateur, ce qui simplifie considérablement la formulation. Toutes réductions faites, on trouve, en remplaçant les Ψ_i° par leur valeur en fonction des Ψ_j :

$$\Psi_4^{\ell} = C_{44}^{\ell}\,\Psi_4 + C_{45}^{\ell}\,\Psi_5 + C_{47}^{\ell}\,\Psi_7 + C_{48}^{\ell}\,\Psi_8 + C_{49}^{\ell}\,\Psi_9$$

avec : $C_{47}^{\ell} = \dfrac{(\Psi_4|H'^{B_2}_{co}|\Psi_7)}{E_4 - E_7} + \dfrac{(\Psi_5|H'^{B_2}_{co}|\Psi_7)(\Psi_4|H'^{A_1}_{co}|\Psi_5)}{(E_4-E_7)(E_4-E_5)} + \dfrac{(\Psi_5|H'^{B_2}_{co}|\Psi_7)(\Psi_4|V|\Psi_5)}{(E_4-E_7)(E_4-E_5)}$

$C_{48}^{\ell} = \dfrac{(\Psi_4|H'^{B_2}_{co}|\Psi_8)}{E_4 - E_8} + \dfrac{(\Psi_5|H'^{B_2}_{co}|\Psi_8)(\Psi_4|H'^{A_1}_{co}|\Psi_5)}{(E_4-E_8)(E_4-E_5)} + \dfrac{(\Psi_5|H'^{B_2}_{co}|\Psi_8)(\Psi_4|V|\Psi_5)}{(E_4-E_8)(E_4-E_5)}$

$C_{49}^{\ell} = \dfrac{(\Psi_4|H'^{B_2}_{co}|\Psi_9)}{E_4 - E_9} + \dfrac{(\Psi_5|H'^{B_2}_{co}|\Psi_9)(\Psi_4|H'^{A_1}_{co}|\Psi_5)}{(E_4-E_9)(E_4-E_5)} + \dfrac{(\Psi_5|H'^{B_2}_{co}|\Psi_9)(\Psi_4|V|\Psi_5)}{(E_4-E_9)(E_4-E_5)}$

mis à part C_{44}^{ℓ} et C_{45}^{ℓ} dont la forme importe peu pour le calcul des moments de transition.

III. MOMENT DE TRANSITION

A. Carbonyle nu.

Les fonctions vibrationnelles sont, au départ de la transition $N_o^{B_2}\ N_o^{A_1}$ du fondamental, à l'arrivée $N_1^{B_2}\ N_\ell^{A_1}$ de l'état électronique excité, et la fonction vibronique de l'état excité prend la forme :

$$\Psi_4^{\ell}\,N_1^{\ell} = \left[\begin{array}{l}\Psi_4 + (\text{termes indépendants de V de } C_{45}^{\ell})\Psi_5 \\ \quad + (\text{termes indépendants de V de } C_{47}^{\ell})\Psi_7 \\ \quad + (\text{termes indépendants de V de } C_{48}^{\ell})\Psi_8 \\ \quad + (\text{termes indépendants de V de } C_{49}^{\ell})\Psi_9\end{array}\right] \times N_1^{B_2}\ N_\ell^{A_1}$$

Le moment de transition de dipôle électrique correspondant au passage $\Psi_1^{g} \rightarrow \Psi_4^{\ell}$ est alors :

$$\overrightarrow{D}^{co}_{0,0\rightarrow 1,\ell} = \left|\frac{(N_o^{B_2}|(\Psi_4|H'^{B_2}_{co}|\Psi_7)|N_1^{B_2})}{E_4-E_7}(N_o^{A_1}|N_\ell^{A_1}) + \frac{(N_o^{B_2}|(\Psi_5|H'^{B_2}_{co}|\Psi_7)|N_1^{B_2})}{E_4-E_7}\times\frac{(N_o^{A_1}|(\Psi_4|H'^{A_1}_{co}|\Psi_5)|N_\ell^{A_1})}{E_4-E_5}\right|\overrightarrow{D}_{17}$$
$$+\left|\frac{(N_o^{B_2}|(\Psi_4|H'^{B_2}_{co}|\Psi_8)|N_1^{B_2})}{E_4-E_8}(N_o^{A_1}|N_\ell^{A_1}) + \frac{(N_o^{B_2}|(\Psi_5|H'^{B_2}_{co}|\Psi_8)|N_1^{B_2})}{E_4-E_8}\times\frac{(N_o^{A_1}|(\Psi_4|H'^{A_1}_{co}|\Psi_5)|N_2^{A_1})}{E_4-E_5}\right|\overrightarrow{D}_{18}$$
$$+\left|\frac{(N_o^{B_2}|(\Psi_4|H'^{B_2}_{co}|\Psi_9)|N_1^{B_2})}{E_4-E_9}(N_o^{A_1}|N_\ell^{A_1}) + \frac{(N_o^{B_2}|(\Psi_5|H'^{B_2}_{co}|\Psi_9)|N_1^{B_2})}{E_4-E_9}\times\frac{(N_o^{A_1}|(\Psi_4|H'^{A_1}_{co}|\Psi_5)|N_\ell^{A_1})}{E_4-E_5}\right|\overrightarrow{D}_{19}$$

où $\overrightarrow{D}_{17} = (\Psi_1|\overrightarrow{D}|\Psi_7)$, etc.

Il est commode de poser : $(N_o^{A_1}|N_\ell^{A_1}) = p_{o\ell}$, intégrale de Condon

$(N_o^{A_1}|(\Psi_i|H'^{A_1}_{co}|\Psi_j)|N_\ell^{A_1})$ A_{ij}^{ℓ} , | intégrales vibroniques

$(N_o^{B_2}|(\Psi_k|H'^{B_2}_{co}|\Psi_\ell)|N_1^{B_2})$ $B_{k\ell}$, |

d'où $\overrightarrow{D^{co}_{0,0\to 1,\ell}} =$

$$\left[\frac{B_{47}}{E_4-E_7}\overrightarrow{D_{17}}+\frac{B_{48}}{E_4-E_8}\overrightarrow{D_{18}}+\frac{B_{49}}{E_4-E_9}\overrightarrow{D_{19}}\right]p_{o\ell}+\left[\frac{B_{57}}{E_4-E_7}\overrightarrow{D_{17}}+\frac{B_{58}}{E_4-E_8}\overrightarrow{D_{18}}+\frac{B_{59}}{E_4-E_9}\overrightarrow{D_{19}}\right]\frac{A^{\ell}_{45}}{E_4-E_5}$$

On voit que $\overrightarrow{D^{co}_{0,0\to 1,\ell}}$ n'est pas exactement proportionnel à $p_{o\ell}$, comme une théorie simplifiée pourrait le laisser supposer ; il comporte en sus un terme traduisant la variation du moment de transition introduite par les vibrations envisagées.

B. Carbonyle substitué.

La démarche du calcul est la même, mais on introduit en plus, par l'intermédiaire du potentiel perturbateur V, des vecteurs du type $\overrightarrow{D_{27}} = (\Psi_\ell|\overrightarrow{D}|\Psi_7)$
On trouve alors, avec les mêmes notations que précédemment :

$$\overrightarrow{D_{0,0\to 1,\ell}} = \overrightarrow{D^{co}_{0,0\to 1,\ell}} + \left\{\begin{array}{l}\dfrac{(\Psi_H|V|\Psi_5}{E_4-E_5}\left[\dfrac{B_{57}}{E_4-E_7}\overrightarrow{D_{17}}+\dfrac{B_{58}}{E_4-E_8}\overrightarrow{D_{18}}+\dfrac{B_{59}}{E_4-E_9}\overrightarrow{D_{19}}\right]\\ +\dfrac{(\Psi_1|V|\Psi_2)}{E_1-E_2}\left[\dfrac{B_{47}}{E_4-E_7}\overrightarrow{D_{27}}+\dfrac{B_{48}}{E_4-E_8}\overrightarrow{D_{28}}+\dfrac{B_{49}}{E_4-E_9}\overrightarrow{D_{29}}\right]\\ +\dfrac{(\Psi_1|V|\Psi_3)}{E_1-E_3}\left[\dfrac{B_{47}}{E_4-E_7}\overrightarrow{D_{37}}+\dfrac{B_{48}}{E_4-E_8}\overrightarrow{D_{38}}+\dfrac{B_{49}}{E_4-E_9}\overrightarrow{D_{39}}\right]\\ +\dfrac{(\Psi_1|V|\Psi_6)}{E_1-E_6}\left[\dfrac{B_{47}}{E_4-E_7}\overrightarrow{D_{67}}+\dfrac{B_{48}}{E_4-E_8}\overrightarrow{D_{68}}+\dfrac{B_{49}}{E_4-E_9}\overrightarrow{D_{69}}\right]\end{array}\right\}\times p_{o\ell}$$

On voit que le terme supplémentaire créé par le potentiel V est proportionnel à $p_{o\ell}$; en toute rigueur, comme pour le carbonyle nu, il devrait y avoir en sus un terme, indépendant de $p_{o\ell}$, traduisant la variation du moment supplémentaire dû à V, causée par les vibrations. Dans l'approximation de premier ordre où nous nous sommes placés, ce terme apparaît comme de second ordre, et nous l'avons négligé. De toute manière, l'écriture finale des forces de transition, comportant des constantes semi-empiriques, évitera cette difficulté.

IV. FORCE DE TRANSITION

C'est le carré du moment de transition précédent. Les divers moments de type $\overrightarrow{D_{ij}}$, ainsi que les intégrales vibroniques A^{ℓ}_{45} et $B_{k\ell}$, en principe calculables à partir des fonctions d'onde moléculaires, ne sont pas en général évalués avec une exactitude suffisante pour être reportés efficacement dans les relations précédentes ; il est bien plus commode de les considérer comme des paramètres du carbonyle, reportables de molécule à molécule, ainsi que les coefficients dans la structure desquels ils entrent. Dans le cas du carbonyle nu seulement nous expliciterons leur valeur, qui n'est pas l'objet du présent travail.

A. Carbonyle nu.

On a : $\left|\overrightarrow{D^{co}_{0,0\to 1,2}}\right|^{\ell} = a^{1\ell}_{oo}$

$$= \left[\frac{B_{47}}{E_4-E_7}\overrightarrow{D_{17}}+\frac{B_{48}}{E_4-E_8}\overrightarrow{D_{18}}+\frac{B_{49}}{E_4-E_9}\overrightarrow{D_{19}}\right]^{2}(p_{o\ell})^{2}+\left[\frac{B_{57}}{E_4-E_7}\overrightarrow{D_{17}}+\frac{B_{58}}{E_4-E_8}\overrightarrow{D_{18}}+\frac{B_{59}}{E_4-E_9}\overrightarrow{D_{19}}\right]^{2}\frac{(A^{\ell}_{45})^{2}}{(E_4-E_5)^{2}}$$

$$+2\left[\frac{B_{47}}{E_4-E_7}\overrightarrow{D_{17}}+\frac{B_{48}}{E_4-E_8}\overrightarrow{D_{18}}+\frac{B_{45}}{E_4-E_9}\overrightarrow{D_{19}}\right]\left[\frac{B_{57}}{E_4-E_7}\overrightarrow{D_{17}}+\frac{B_{58}}{E_4-E_8}\overrightarrow{D_{18}}+\frac{B_{59}}{E_4-E_9}\overrightarrow{D_{19}}\right]\frac{A^{\ell}_{45}}{E_4-E_5}p_{o\ell}$$

On voit, comme nous l'avions déjà signalé au chapitre III, toute la différence entre ce résultat et ce que fournirait une théorie simplifiée supposant le moment de transition constant, indépendant de la vibration a_1 qui forme la progression observée dans le spectre ; $a_{oo}^{1\ell}$ serait alors proportionnel au facteur de Franck-Condon $q_{o,\ell} = (p_{o\ell})^2$; Les travaux cités au chapitre III ont montré combien une telle théorie simplifiée est insuffisante, même dans les cas les plus simples.

B. Carbonyle substitué.

Avant d'aller plus loin, il est nécessaire de remarquer que les intégrales de perturbation, du type $(\psi_k | V | \psi_\ell)$ sont, vu la constitution des orbitales moléculaires mises en jeu, des formes linéaires des intégrales de pénétration atomiques $(C|V|C)$, $(O|V|O)$, $(O^n|V|O^n)$; les coefficients de ces formes linéaires s'évaluent facilement compte tenu des orbitales propres de configuration établies plus haut ; la valeur des coefficients A_{1I}, A_{1II}, etc., dont nous avons précédemment présenté le tableau, permet d'écrire :

$$(\psi_1 | V | \psi_3) = 0{,}565\,(C|V|C) - 0{,}563\,(O|V|O) - 0{,}002\,(O^n|V|O^n)$$
$$(\psi_1 | V | \psi_3) = 0{,}003\,(C|V|C) - 0{,}031\,(O|V|O) + 0{,}028\,(O^n|V|O^n)$$
$$(\psi_4 | V | \psi_6) = 0{,}100\,(C|V|C) - 0{,}083\,(O|V|O) + 0{,}006\,(O^n|V|O^n)$$
$$(\psi_4 | V | \psi_5) = -0{,}289\,(C|V|C) + 0{,}289\,(O|V|O)$$

Toutes réductions faites, la force de transition correspondant à une bande de structure fine s'écrit :

$$S_{oo}^{1\ell} = a_\ell^o + a_\ell^1\,(C|V|C) + a_\ell^2\,(O|V|O) + a_\ell^3\,(O^n|V|O^n)$$

où $a_\ell^o = a_{oo}^{1\ell}$ correspond au carbonyle nu

a_ℓ^1, a_ℓ^2, a_ℓ^3, sont des constantes moléculaires formées de polynômes du second degré en $p_{o\ell}$.

C. Energie de transition.

Dans la même approximation d'une perturbation de premier ordre introduite par le squelette, l'énergie de la transition $n \longrightarrow \pi^*$, qui correspond à la fréquence de la raie O - O du spectre, doit s'écrire :

$$W = W_o + W_1\,(C|V|C) + w_2\,(O|V|O) + w_3\,(O^n|V|O^n)$$

où W_o est l'énergie de transition correspondant au carbonyle nu (3,49 eV ou 28257 cm^{-1} dans le cas du formaldéhyde), w_1, w_2, w_3, des constantes moléculaires. L'invariance de W, observée pratiquement dans tous les spectres étudiés au chapitre II, et qui se traduit par une constance de la position du spectre de toutes les cétones où l'on ne peut suspecter aucun effet de conjugaison ou de transfert de charge, oblige à supposer que les w_i ($i = 1, 2, 3$) possèdent une valeur extrêmement faible, que nous considèrerons comme nulle dans tout ce qui va suivre.

* * *

Chapitre V

LE DICHROÏSME CIRCULAIRE DU CARBONYLE ASYMETRIQUEMENT SUBSTITUE

ETUDE THEORIQUE

Avant d'aborder de manière détaillée le problème de l'origine du phénomène de dichroïsme circulaire dans le cas des composés monocarbonylés saturés, il n'est pas inutile de rappeler la formule obtenue au chapitre III pour la force rotatoire. Pour la bande de structure fine qui correspond à la transition spectrale de l'état vibronique initial (K, k) vers l'état excité (L, ℓ), on a en effet : $R_{K,k \longrightarrow L,\ell} = \overrightarrow{D^{L,\ell}_{K,k}} \cdot \overrightarrow{M^{L,\ell}_{K,k}}$, où $\overrightarrow{D^{L,\ell}_{K,k}}$ et $\overrightarrow{M^{L,\ell}_{K,k}}$ sont respectivement les moments dipolaire électrique et magnétique de transition correspondants. Comme précédemment nous avons supposé complète la séparation des fonctions d'onde vibronique et rotationnelle, négligeant leur interaction dans cette première modification de l'approximation de Born-Oppenheimer ; ceci nous permet également de laisser provisoirement de côté l'influence de la population des niveaux rotationnels initiaux, qui sera reprise en détail au chapitre VII. Enfin, comme nous l'avons déjà remarqué au chapitre II, l'absence ou la relative faiblesse des bandes « chaudes » dans le spectre autorise à négliger la population des niveaux vibrationnels (k) excités de l'état électronique fondamental (K). La transition vibronique a donc pour origine le niveau complètement fondamental (K, O), totalement symétrique, et le problème se ramène à la recherche des états vibroniques (L, ℓ) excités qui fournissent des moments de transition à la fois non nuls et non orthogonaux.

I. ETATS VIBRONIQUES (n, π^*) DU CARBONYLE

A. Représentations du groupe C_{2v} , et vibrations.

Nous avons déjà indiqué au chapitre IV les quatre représentations irréductibles A_1, A_2, B_1, B_2 du groupe C_{2v} , ainsi que les fonctions propres, opérateurs et moments qui leur appartiennent ; le lecteur est invité à s'y reporter. Nous avions alors remarqué que les seules vibrations possibles se classent dans les représentations A_1, B_1, B_2. Les états électroniques fondamental(K) et excité (L) appartiennent eux-mêmes aux types suivants :

$K = (n)^2$	A_1	L'orbitale antiliante π^* a été notée π^*_o pour indiquer qu'elle est construite sur les orbitales $2p_x$ du carbone et de l'oxygène, qui appartiennent au type b_2 .
$L = (n)\ (\pi^*_o)$ $\downarrow\ \ \downarrow$ $B_1\ \ B_2$	$B_1 \times B_2 = A_2$	

Dans ces conditions, si l'on fait intervenir la représentation à laquelle appartient la vibra-

tion (ℓ) de l'état excité, et si l'on appelle Ψ'_{ev} la fonction d'onde vibronique fondamentale, Ψ''_{ev} la fonction vibronique excitée, il est facile de bâtir le tableau qui donne les représentations des divers niveaux, ainsi que les opérateurs et moments diagonaux. Ce travail a déjà été effectué au chapitre IV, mais nous avons jugé utile, pour la clarté du texte, de le reproduire ici :

	Vibration	Ψ'_{ev}	Ψ''_{ev}	Représentation des opérateurs	Opérateurs	Moments
Sans vibration ou avec vibration totalement symétrique	A_1	A_1	A_2	A_2	R_z	M_z
Vibrations non totalement symétriques de l'état excité	B_1	A_1	B_2	B_2	R_y ; T_z	M_y ; D_z
	B_2	A_1	B_1	B_1	R_x , T_y	M_x , D_y

On voit qu'il est impossible de trouver simultanément deux moments M et D non nuls et non orthogonaux, quel que soit le type de vibration envisagé : on ne peut rendre compte de l'existence de la force rotatoire par une simple perturbation vibronique, comme nous l'avons fait précédemment dans le cas de l'absorption pure. Une telle impossibilité se comprend d'ailleurs fort aisément si l'on remarque que même les vibrations non totalement symétriques de types B_1 et B_2 laissent subsister, dans la géométrie de la molécule qu'elles perturbent, un plan de symétrie qui est yz ou xz selon le cas. C'est donc seulement (en l'absence de tout effet de conjugaison avec des chromophores voisins) lorsqu'il est doté d'un environnement asymétrique, que le carbonyle devient optiquement actif ; l'origine de cette activité doit être recherchée dans la perturbation introduite dans les fonctions d'onde de l'état excité (le fondamental restant, par sa structure même, totalement symétrique) par la présence du reste de la molécule.

On comprend ainsi très bien la classification qu'a introduite Moscowitz ([61, 10]) en chromophores intrinsèquement symétriques et inactifs, du type du carbonyle, et chromophores asymétriques, du type de l'hexahélicène. Ces derniers présentent une structure hélicoïdale et leur activité optique possède une origine interne indépendante des perturbations dues à un quelconque environnement.

Dans le cas des monocétones saturées, il est par conséquent nécessaire de rechercher, en l'absence de tout effet de conjugaison, de quelle manière le reste de la molécule peut, s'il est asymétriquement distribué, déformer la fonction vibronique excitée Ψ''_{ev} en la rendant favorable à une activité optique.

B. Symétrie nécessaire de la fonction vibronique excitée.

Nous allons considérer que le potentiel perturbateur V issu des groupements substituants mélange l'orbitale moléculaire π^*_o antiliante construite à partir de $2p^s_\alpha$ et $2p^o_\alpha$ avec une orbitale U d'énergie plus élevée, de manière analogue au mélange de π^*_o avec σ^* par le truchement d'une vibration non totalement symétrique, qui intervient dans l'interprétation du phénomène d'absorption pure. La tâche préliminaire consiste à déterminer à quelle représentation du groupe de symétrie

local du carbonyle doit appartenir U pour que la nouvelle fonction vibronique se prête à fournir des moments de transition convenables ; nous appellerons $\hat{U}$ cette représentation.

Comme plus haut, nous aurons :

pour l'état électronique fondamental, $K = (n)^2$ de type A_1

pour l'état excité, $L = (n)(\pi_1^x) = (n)(\pi_0^x + U)$ de type $A_2 + B_1 \times \hat{U}$

$B_1 \quad B_2 \quad \hat{U}$

ce qui permet de bâtir le tableau suivant, fonction de $\hat{U}$ et du type de vibration perturbatrice envisagé :

	$\hat{U}$	ψ'_{ev}	ψ''_{ev}	Type de O	Opérateurs O	Moments
Sans vibration, ou avec vibration totalement symétrique (A_1)	A_1	A_1	$A_2 + B_1$	$A_2 + B_1$	R_z, (R_x, T_y)	M_z,$(M_x$,$D_y)$
	A_2	A_1	$A_2 + B_2$	$A_2 + B_2$	R_z, (R_y, T_x)	M_z,(M_y, D_x)
	B_1	A_1	$A_2 + A_1$	$A_2 + A_1$	R_z, T_z	M_z, D_z
	B_2	A_1	$A_2 + A_2$	$A_2 + A_2$	R_z, R_z	M_z, M_z
Avec vibration non totalement symétrique, de type (B_1)	A_1	A_1	$B_2 + A_1$	$B_2 + A_1$	(R_y, T_x), T_z	(My, D_x), D_z
	A_2	A_1	$B_2 + A_2$	$B_2 + A_2$	(R_y, T_x), R_z	(M_y, D_x), M_z
	B_1	A_1	$B_2 + B_1$	$B_2 + B_1$	(R_y, T_x),$(R_x$,$T_y)$	(M_y, D_x), (M_x, D_y)
	B_2	A_1	$B_2 + B_2$	$B_2 + B_2$	$(R_y$,$T_x)$, $(R_y$,$T_x)$	(M_y, D_x), (M_y, D_x)
Avec vibration non totalement symétrique, de type (B_2)	A_1	A_1	$B_1 + A_2$	$B_1 + A_2$	(R_x, T_y), R_z	(M_x, D_y), M_z
	A_2	A_1	$B_1 + A_1$	$B_1 + A_1$	(R_x, T_y), T_z	(M_x, D_y), D_z
	B_1	A_1	$B_1 + B_2$	$B_1 + B_2$	(R_x, T_y), $(R_y$,$T_x)$	(M_x, D_y), (M_y, D_x)
	B_2	A_1	$B_1 + B_1$	$B_1 + B_1$	(R_x, T_y), $(R_x$,$T_y)$	(M_x, D_y), (M_x, D_y)

On voit que, quel que soit le type de vibration perturbatrice envisagé, il est nécessaire que l'orbitale U appartienne à la représentation B_1 du groupe de symétrie local C_{2v} du carbonyle. Cette conclusion se justifie d'ailleurs facilement : en l'absence de vibration ou en présence d'une vibration totalement symétrique de type A_1, la représentation à laquelle appartient l'état excité non perturbé (n) (π^*_o) est $\widehat{(n)\,(\pi^*_o)} = A_2$, à laquelle il correspond un moment magnétique permis R_z, comme nous l'avions déjà noté au chapitre II. Pour obtenir un moment électrique colinéaire D_z, il est alors nécessaire que $\widehat{(n)\,(U)} = A_1$, donc que $\hat{U} = B_1$.

D'autre part, la partition des représentations de C_{2v} en deux classes A et B a pour conséquence que l'introduction de toute vibration transforme la classe (A_1, A_2) soit en elle-même, soit en la classe (B_1, B_2) ; dans le premier cas les représentations A_1 et A_2 restent identiques ou s'interchangent, ce qui ne modifie pas le fait que D et M soient dirigés selon Z, si $\hat{U} = B_1$; dans le second cas, si $A_1 \longrightarrow B_{1,2}$, $A_2 \longrightarrow B_{2,1}$, il y aura encore conservation de la colinéarité des moments de transition (qui seront alors dirigés selon x ou y) si $\widehat{(n)\,(U)} = A_1$ et donc si $\hat{U} = B_1$.

C. Choix des orbitales 3d.

Ayant déterminé le type de symétrie auquel U doit nécessairement appartenir, il reste à préciser laquelle des orbitales moléculaires du carbonyle répond à ces conditions. Les orbitales atomiques du carbone et de l'oxygène sont, par ordre d'énergie croissante :

Orbitales 2p :	**Orbitales 3p :**	**Orbitales 3d :**
$2p_y = 2pb_1 = n$	$3p_y = 3pb_1$	$3d_{xz} = 3db_2$
$2p_x = 2pb_2 = \pi$	$3p_x = 3pb_2$	$3d_{xy} = 3da_2$
$2p_z = 2pa_1 = \sigma$	$3p_z = 3pa_1$	$3d_{yz} = 3db_1$
		$3d_{z2} = 3da_1$
		$3d_{x^2-y^2} = 3da'_1$

L'orbitale $2p_y = n$ étant évidemment exclue, tout comme l'interaction de configuration sur une base classique normale, qui donne un résultat dans le cas des amides (98), il ne reste immédiatement après que les fonctions $3pb_1 = 3p_y$ et $3db_1 = 3d_{yz}$, entre lesquelles nous devons maintenant faire un choix.

Remarquons d'ailleurs qu'une conclusion similaire avait déjà été formulée dans une étude ancienne de l'origine moléculaire du pouvoir rotatoire des cétones saturées (41) : avant qu'on ait montré de manière définitive que la transition observée vers 3000 Å pour ces corps est de type $n \longrightarrow \pi^*$, on lui supposa longtemps, comme nous l'avons rappelé au chapitre IV, un caractère $n \longrightarrow \pi^*$ (41), consistant pour la plus grande part en une transition atomique $2p_y \longrightarrow 2p_z$ de l'oxygène, qui possède un moment magnétique théorique égal à 1 magnéton de Bohr dans la direction x; les auteurs cités pensaient que des perturbations dues au squelette mélangeaient la transition $n \longrightarrow \sigma^*$ avec une faible partie de la transition atomique $2p_y \longrightarrow 3d_{xy}$ de l'oxygène, qui possède un moment de dipôle électrique dans la direction x requise. Kauzmann, Walter et Eyring ont alors pu évaluer théoriquement le pouvoir rotatoire de la 3-méthyl-cyclopentanone, en bon accord avec la valeur expérimentale.

Bien qu'il soit nécessaire de reprendre complètement le problème sur la base d'une configuration (n) (π^*) de l'état excité, nous noterons cependant que des considérations relatives à

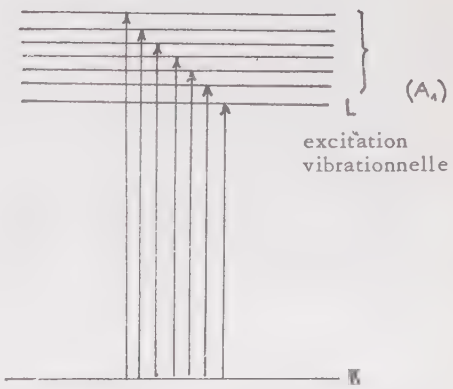
la taille des orbitales employées, telles qu'elles furent formulées par Volk'henstein et Kruchek ([62]) lors de leur étude critique du travail de Kauzmann, Walter, Eyring, vont permettre le choix que nous nous proposons. Volk'henstein a en effet remarqué que les orbitales de Slater utilisées par Kauzmann possèdent une extension spatiale trop importante : les fonctions 2p de l'oxygène, notamment, présentent un maximum de densité de charge à 1,41 Å du noyau, alors que la longueur de la liaison C-O est seulement 1,21 Å. Cette particularité a d'ailleurs été reprise théoriquement par Pople et Sidman ([19]) dans leur étude des transitions du formaldéhyde. La taille des orbitales relève d'un problème classique d'adaptation longuement étudié en particulier par Craig ([99,100]).

Lorsqu'on évalue quantitativement les intégrales qui traduisent la perturbation des orbitales atomiques du carbone et de l'oxygène par des atomes voisins, on remarque une diminution extrêmement rapide des quantités du type (2p | V | 2p) avec la distance ; les intégrales du type (2p | V | 3p) et (2p | V | 3d) décroissent moins vite, ce qui explique que ces dernières soient sensibles à des variations de l'environnement à des distances de l'ordre de 7 à 8 Å, pour lesquelles on observe effectivement des variations de la force rotatoire.

Cette remarque qui, d'ailleurs, nous conduira au paragraphe III à introduire les concepts d'environnement proche et lointain, nous a imposé de choisir les orbitales $3d_{yz}$ pour la construction de l'orbitale U cherchée ; les valeurs expérimentales obtenues au chapitre VI, ainsi que la traduction mathématique du phénomène de spectres normalisés de dichroïsme circulaire, qui sera évoqué plus loin, montrent que seules les orbitales 3d possèdent une extension spatiale suffisante pour rendre compte effectivement des variations observées.

C'est d'ailleurs l'emploi de ces orbitales qui avait permis à Kauzmann, bien que d'une manière théoriquement peu satisfaisante et fort critiquable, de justifier en son temps le pouvoir rotatoire de la 3-méthyl-cyclopentanone.

II. CALCUL DE LA FORCE ROTATOIRE D'UNE BANDE DE STRUCTURE FINE



Le modèle choisi est, comme l'indique le schéma ci-contre, celui d'une transition entre l'état fondamental dénué d'excitation vibrationnelle et l'état excité perturbé par la vibration totalement symétrique (type A_1) d'élongation du carbonyle. Ceci correspond à considérer la bande dichroïque comme constituee d'une série de bandes vibroniques formant une progression basée sur la vibration indiquée et prenant son origine sur la bande a_o du spectre. Nous avons vu au chapitre II que l'écart des bandes a_o et A_o vaut 119 cm^{-1} dans le cas du formaldéhyde et garde une valeur proche dans l'acétaldéhyde et l'acétone ; sa faiblesse explique le caractère négligeable du décalage des spectres d'absorption pure et de dichroïsme circulaire, dans le cas où la finesse de leur résolution en permet une comparaison valable.

A. Moment magnétique de transition.

Nous suivrons une démarche similaire de celle du chapitre précédent, la perturbation vibronique étant apportée par la vibration ν_1 (A_1) seule. Les orbitales moléculaires sont, en l'absence de vibration :

$$\left.\begin{aligned}
\Psi_1^\circ &= \psi_1 + \frac{(\psi_1|V|\psi_2)}{E_1-E_2}\psi_2 + \frac{(\psi_1|V|\psi_3)}{E_1-E_3}\psi_3 + \frac{(\psi_1|V|\psi_6)}{E_1-E_6}\psi_6 \\
\Psi_2^\circ &= \psi_2 - \frac{(\psi_1|V|\psi_2)}{E_1-E_2}\psi_1 + \frac{(\psi_2|V|\psi_3)}{E_2-E_3}\psi_3 + \frac{(\psi_2|V|\psi_6)}{E_2-E_6}\psi_6 \\
\Psi_3^\circ &= \psi_3 - \frac{(\psi_1|V|\psi_3)}{E_1-E_3}\psi_1 - \frac{(\psi_2|V|\psi_3)}{E_2-E_3}\psi_2 + \frac{(\psi_3|V|\psi_6)}{E_3-E_6}\psi_6 \\
\Psi_6^\circ &= \psi_6 - \frac{(\psi_1|V|\psi_6)}{E_1-E_6}\psi_1 - \frac{(\psi_2|V|\psi_6)}{E_2-E_6}\psi_2 - \frac{(\psi_3|V|\psi_6)}{E_3-E_6}\psi_3
\end{aligned}\right\} \text{ de type } A_1$$

$$\left.\begin{aligned}
\Psi_4^\circ &= \psi_4 + \frac{(\psi_4|V|\psi_5)}{E_4-E_5}\psi_5 \\
\Psi_5^\circ &= \psi_5 - \frac{(\psi_4|V|\psi_5)}{E_4-E_5}\psi_4
\end{aligned}\right\} \text{ de type } A_2$$

Lorsqu'intervient la vibration ν_1 (A_1) de l'état excité, la fonction vibronique excitée Ψ''_{ev} devient :

$$\Psi_4^1 = \Psi_4^\circ + C'^{(A_1)}_{45}\,\Psi_5^\circ$$

selon les conventions précédemment adoptées.

Au second ordre près, on a : $C'^{(A_1)}_{45} = \dfrac{(\psi_4|H'^{(A_1)}_{co}|\psi_5)}{E_4-E_5}$

donc $\Psi_4^1 = \psi_4 + \dfrac{1}{E_4-E_5}\left[(\psi_4|H'^{A_1}_{co}|\psi_5) + (\psi_4|V|\psi_5)\right]$ pour une cétone quelconque

$= \psi_4 + \dfrac{1}{E_4-E_5}(\psi_4|H'^{A_1}_{co}|\psi_5)\,\psi_5$ pour le « carbonyle nu » .

Soit $N_o^{(A_1)}$ et $N_\ell^{(A_1)}$ les fonctions d'onde de vibration initiale et finale de la transition. On voit que pour une cétone quelconque, les fonctions vibroniques sont :

$$\psi'_{ev} = \Psi_1^\circ\, N_o^{(A_1)} = \left[\psi_1 + \frac{(\psi_1|V|\psi_2)}{E_1-E_2}\psi_2 + \frac{(\psi_1|V|\psi_3)}{E_1-E_3}\psi_3 + \frac{(\psi_1|V|\psi_6)}{E_1-E_6}\psi_6\right] N_o^{(A_1)}$$

$$\psi''_{ev} = \Psi_4^1\, N_\ell^{(A_1)} = \left[\psi_4 + \frac{(\psi_4|V|\psi_5)}{E_4-E_5}\psi_5 + \frac{(\psi_4|H'^{A_1}_{co}|\psi_5)}{E_4-E_5}\psi_5\right] N_\ell^{(A_1)}$$

Posant $(\psi_m|\vec{M}|\psi_n) = \vec{M}_{mn}$, le moment magnétique de transition s'écrit :

$$\vec{M}_{o\to\ell} = (N_o|N_\ell)\,\vec{M}_{44} + \left[\frac{(\psi_4|V|\psi_5)}{E_4-E_5}(N_o|N_\ell) + \left(N_o^{A_1}\left|\frac{(\psi_4|H'^{A_1}_{co}|\psi_5)}{E_4-E_5}\right|N_\ell^{A_1}\right)\right]\vec{M}_{45}$$
$$+ \frac{(\psi_1|V|\psi_2)}{E_1-E_2}(N_o|N_\ell)\,\vec{M}_{24} + \frac{(\psi_1|V|\psi_3)}{E_1-E_3}(N_o|N_\ell)\,\vec{M}_{34} + \frac{(\psi_1|V|\psi_6)}{E_1-E_6}(N_o|N_\ell)\,\vec{M}_{64}$$

où l'on néglige, comme étant du second ordre, les termes du type

$$\frac{(\psi_m|V|\psi_n)}{E_m-E_n}\left(N_o^{A_1}\left|\frac{(\psi_4|H'^{A_1}_{co}|\psi_5)}{E_4-E_5}\right|N_\ell^{A_1}\right)\vec{M}_{n5}$$

leur maintien ne ferait d'ailleurs qu'introduire des constantes additives dans les relations finales, sans en modifier la forme algébrique.

Suivant les mêmes notations qu'aux chapitres III et IV, on a : $\vec{M}_{o\to l} =$

$$Pol\,\vec{M}_{14} + \frac{A^{l}_{45}}{E_4 - E_5}\vec{M}_{15} + \left[\frac{(\psi_4|V|\psi_5)}{E_4-E_5}\vec{M}_{15} + \frac{(\psi_1|V|\psi_2)}{E_1-E_2}\vec{M}_{24} + \frac{(\psi_1|V|\psi_3)}{E_1-E_3}\vec{M}_{34} + \frac{(\psi_1|V|\psi_6)}{E_1-E_6}\vec{M}_{64}\right]$$

Les deux premiers termes représentent la partie due au carbonyle nu, tandis que le crochet traduit la perturbation apportée par le reste du squelette.

B. Moment électrique de transition.

En plus des orbitales moléculaires précédemment utilisées, notons ψ_d l'orbitale (n)(U) dont la nécessité a été démontrée plus haut ; celle-ci, qui pourra par exemple, en méthode LCAO, être de la forme $U = a\,\psi_{3d^0_{yz}} + b\,\psi_{3d^0_{yz}}$, sera supposée, comme au chapitre IV les orbitales σ et σ^x de ψ_7, ψ_8, ψ_9, satisfaire par construction à l'hamiltonien H_{co} du carbonyle nu. Le rôle du potentiel perturbateur V sera de mélanger ψ_4, ψ_5 et ψ_d ; nous aurons alors :

$$\begin{cases} \psi^{\circ}_4 = \psi_4 + \dfrac{(\psi_4|V|\psi_5)}{E_4-E_5}\psi_5 + \dfrac{(\psi_4|V|\psi_d)}{E_4-E_d}\psi_d \\ \psi^{\circ}_5 = \psi_5 - \dfrac{(\psi_4|V|\psi_5)}{E_4-E_5}\psi_4 + \dfrac{(\psi_5|V|\psi_d)}{E_5-E_d}\psi_d \end{cases}$$

Puis : $\psi^{1}_4 = \psi^{\circ}_4 + C'^{(A_1)}_{45}\psi^{\circ}_5$

avec : $C'^{(A_1)}_{45} = \dfrac{(\psi_4|H'^{A_1}_{co}|\psi_5)}{E_4-E_5} + \dfrac{(\psi_4|H'^{A_1}_{co}|\psi_d)}{E_5-E_d}(\psi_5|V|\psi_d) + \dfrac{(\psi_5|H'^{A_1}_{co}|\psi_d)}{E_4-E_d}(\psi_4|V|\psi_d)$

Comme ψ_d et $H'^{(A_1)}_{co}$ appartiennent tous deux à la représentation A_1, ψ_4 et ψ_5 à la représentation A2, les deux termes sont nuls, et on a :

$$\psi^{1}_4 = \psi_4 + \frac{(\psi_4|V|\psi_5)+(\psi_4|H'^{A_1}_{co}|\psi_5)}{E_4-E_5}\psi_5 + \frac{(\psi_4|V|\psi_d)}{E_4-E_d}\psi_d$$

en négligeant, comme du second ordre, un terme de perturbation de la forme :

$$\frac{(\psi_4|H'^{A_1}_{co}|\psi_5)(\psi_5|V|\psi_d)}{(E_4-E_5)(E_5-E_d)}\psi_d$$

dont le maintien, nous le verrons, n'aurait en rien modifié l'expression finale de la force rotatoire.

Soit $\vec{D}$ l'opérateur de moment électrique, on peut poser $\vec{D}_{1d} = (\psi_1|\vec{D}|\psi_d)$, dirigé par symétrie suivant l'axe z, et on voit alors que le moment électrique de transition s'écrit :

$$\vec{D}_{o\to l} = \frac{(\psi_4|V|\psi_d)}{E_4-E_d}\,Pol\,\vec{R}_{1d}$$

C. Expression de la force rotatoire.

Elle découle immédiatement des formules précédentes : $R_{o\to l} =$

$$\frac{(\psi_4|V|\psi_d)}{E_4-E_d}\left[Pol\,\vec{M}_{14} + \frac{A^{l}_{45}}{E_4-E_5}\vec{M}_{15} + \left\{\frac{(\psi_4|V|\psi_5)}{E_4-E_5}\vec{M}_{15} + \frac{(\psi_1|V|\psi_2)}{E_1-E_2}\vec{M}_{34} + \frac{(\psi_1|V|\psi_3)}{E_1-E_3}\vec{M}_{34} + \frac{(\psi_4|V|\psi_6)}{E_4-E_6}\vec{M}_{46}\right\}Pol\right]\cdot\vec{R}_{1d}\,Pol$$

Cette formule, assez peu utilisable à première vue, se simplifie si l'on y remplace les intégrales moléculaires de perturbation par leur valeur en fonction des intégrales atomiques correspondantes, négligeant comme il est coutume les intégrales tri-centriques du type (C | V | O) par exemple. Nous avions écrit au chapitre IV les relations :

$$(\Psi_1|V|\Psi_2) = \left[A_{1\text{II}}A_{2\text{II}} + \frac{1}{\sqrt{2}}(A_{1\text{I}}A_{2\text{V}} + A_{1\text{V}}A_{2\text{I}} + A_{1\text{III}}A_{2\text{V}} + A_{1\text{V}}A_{2\text{III}})\right](C|V|C)$$
$$+\left[A_{1\text{II}}A_{2\text{II}} - \frac{1}{\sqrt{2}}(A_{1\text{I}}A_{2\text{V}} + A_{1\text{V}}A_{2\text{I}} + A_{1\text{III}}A_{2\text{V}} + A_{1\text{V}}A_{2\text{III}})\right](O|V|O) - 2A_{1\text{II}}A_{2\text{II}}(O^n|V|O^n)$$

$$(\Psi_1|V|\Psi_3) = \left[A_{1\text{II}}A_{3\text{II}} + \frac{1}{\sqrt{2}}(A_{1\text{I}}A_{3\text{V}} + A_{1\text{V}}A_{3\text{I}} + A_{1\text{III}}A_{3\text{V}} + A_{1\text{V}}A_{3\text{III}})\right](C|V|C)$$
$$+\left[A_{1\text{II}}A_{3\text{II}} - \frac{1}{\sqrt{2}}(A_{1\text{I}}A_{3\text{V}} + A_{1\text{V}}A_{3\text{I}} + A_{1\text{III}}A_{3\text{V}} + A_{1\text{V}}A_{3\text{III}})\right](O|V|O) - 2A_{1\text{II}}A_{3\text{II}}(O^n|V|O^n)$$

$$(\Psi_1|V|\Psi_6) = \left[A_{1\text{II}}A_{6\text{II}} + \frac{1}{\sqrt{2}}(A_{1\text{I}}A_{6\text{V}} + A_{1\text{V}}A_{6\text{I}} + A_{1\text{III}}A_{3\text{V}} + A_{1\text{V}}A_{6\text{III}})\right](C|V|C)$$
$$+\left[A_{1\text{V}}A_{6\text{V}} - \frac{1}{\sqrt{2}}(A_{1\text{I}}A_{6\text{V}} + A_{1\text{V}}A_{6\text{I}} + A_{1\text{III}}A_{3\text{V}} + A_{1\text{V}}A_{6\text{III}})\right](O|V|O) - 2A_{1\text{II}}A_{6\text{II}}(O^n|V|O^n)$$

$$(\Psi_4|V|\Psi_5) = -\frac{1}{2}\left[A_{4\text{III}}A_{5\text{V}} + A_{4\text{V}}A_{5\text{III}}\right]\left[(C|V|C) - (O|V|O)\right]$$

De plus $(\Psi_4 | V | \Psi_d) = Q_c\,(2p_x^c | V | 3d_{yz}^c) + Q_o\,(2p_x^o | V | 3d_{yz}^o)$, tenant compte de la structure de Ψ_d. Condensant tous ces résultats, on obtient :

$$R_{ol} = \underbrace{\left[Q_c(2p_x^c|V|3d_{yz}^c) + Q_o(2p_x^o|V|3d_{yz}^o)\right]}_{A_d}\underbrace{\left[q_l^o + q_l^1(C|V|C) + q_l^2(O|V|O) + q_l^3(O^n|V|O^n)\right]}_{B_{p,l}}$$

qui constitue l'expression finale de la force rotatoire de la $l^{\text{ième}}$ bande de structure fine.

III. CONSEQUENCES

A. Position et forme du spectre.

Au chapitre IV nous avions vu que l'énergie de la transition électronique $n \longrightarrow \pi^x$ s'écrit sous la forme :

$$W = W_o + w_1\,(C|V|C) + w_2\,(O|V|O) + w_3\,(O^n|V|O^n)$$

Il n'est pas nécessaire de modifier ici cette formule compte tenu de l'introduction de l'orbitale moléculaire ψ_d ; le coefficient de mélange de ψ_d dans Ψ_4^o est, en effet, extrêmement faible, eu égard notamment à la valeur élevée de l'énergie E_d, de sorte que la contribution de ψ_d, indispensable pour rendre compte de l'activité optique, tous les termes précédents étant nuls, sera négligeable dans le cas de l'énergie de transition. De toute manière, nous avons vu que la quasi-invariance de la position du spectre observé oblige à choisir pour les coefficients w_1 , w_2 , w_3, eux-mêmes une valeur nulle.

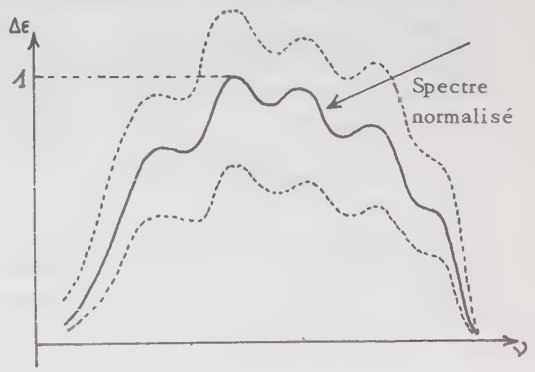
L'extension spatiale fort différente des orbitales 2p et 3d, évoquée plus haut, va nous permettre de répartir les constituants du squelette substituant le carbonyle en deux groupes distincts :

- les atomes proches, en position α , β et à la rigueur γ par rapport au carbonyle ; ils formeront l'« environnement proche » de celui-ci,

- les atomes situés au-delà et jusqu'à une dizaine d'Å environ ; ils en constitueront l' « environnement lointain ».

Dans ces conditions les intégrales de pénétration $(C|V|C)$, $(O|V|O)$ et $(O^n|V|O^n)$ ne seront sensibles qu'aux variations de l'environnement proche, tandis que $(2p^c_x|V|3d^c_{yz})$ et $(2p^o_x|V|3d^o_{yz})$ dépendront à la fois des environnements proche et lointain. Un tel phénomène est immédiatement visible sur les tableaux de valeurs de ces intégrales donnés au chapitre VI.

Il en découle immédiatement que, dans l'expression de la force rotatoire, le terme $B_{p,\ell}$, que nous nommerons base de la 1ième bande de structure fine dépendra uniquement, ℓ mis à part, de l'environnement proche - cependant que A_d, qui sera l'« amplitude » de la force rotatoire, sera indépendant de ℓ et ne dépendra que des deux environnements, proche et lointain. En conséquence, les cétones de même environnement proche, dont les spectres, nous l'avons vu, correspondent aux mêmes fréquences, auront les mêmes courbes de base de structure fine, l'amplitude seule variant, indépendamment de ℓ , d'une molécule à l'autre ; ces courbes seront donc affines les unes des autres par rapport à l'axe des fréquences, et si l'on s'arrange, par une affinité convenable, pour ramener à 1 le maximum, ou le maximum des maxima (figure ci-contre), la courbe ainsi obtenue doit être la même pour toutes les cétones homologues de la série, qu'elle caractérise donc ; elle a été dénommée courbe normalisée par Legrand ([63,64]) qui, le premier, découvrit son existence et en fit un moyen d'étude structurale très puissant ([65]). La théorie rend très bien compte de l'origine de ce phénomène, ce qui constitue une justification expérimentale très importante.



B. Force rotatoire totale

Elle s'obtient par addition des forces rotatoires partielles des bandes vibroniques :

$$R = \sum_{\ell} R_{o\to\ell} = \frac{(\Psi_4|V|\Psi_d)}{E_4 - E_d} \sum_{\ell} \left[Pol\, \vec{M}_{14} + \frac{A^{\ell}_{45}}{E_4 - E_5} \vec{M}_{15} + \left\{ \frac{(\Psi_4|V|\Psi_5)}{E_4 - E_5} \vec{M}_{15} + \frac{(\Psi_4|V|\Psi_3)}{E_4 - E_2} \vec{M}_{24} + \frac{(\Psi_4|V|\Psi_3)}{E_4 - E_3} \vec{M}_{34} + \frac{(\Psi_4|V|\Psi_6)}{E_4 - E_6} \vec{M}_{64} \right\} pol \right] \vec{R}_{id\,pol}$$

$$= \frac{(\Psi_4|V|\Psi_d)}{E_4 - E_d} \left| \vec{M}_{14} + \frac{(\Psi_4|V|\Psi_5)}{E_4 - E_5} \vec{M}_{15} + \frac{(\Psi_4|V|\Psi_3)}{E_4 - E_2} \vec{M}_{24} + \frac{(\Psi_4|V|\Psi_3)}{E_4 - E_3} \vec{M}_{34} + \frac{(\Psi_4|V|\Psi_6)}{E_4 - E_6} \vec{M}_{64} + \sum \frac{A^{\ell}_{45}\ pol}{E_4 - E_5} \vec{M}_{15} \right| . \vec{R}_{id}$$

ou : $$\boxed{R = \left[Q_c (2p^c_x|V|3d^c_{yz}) + Q_o (2p^o_x|V|3d^o_{yz}) \right] \left[q_o + q_1 (C|V|C) + q_2 (O|V|O) + q_3 (O^n|V|O^n) \right]}$$

c'est-à-dire $R = A_d \cdot B_p$, relation qui découle d'ailleurs directement de la formule $R_{o\to\ell} = A_d \cdot B_{p,\ell}$

Un simple examen de cette formule amène immédiatement à deux constatations :

a) Comparaison avec la formule de Moscowitz

Moscowitz ([10]) fut le premier à introduire systématiquement, d'ailleurs sans justification tion complète, les orbitales 3d pour l'obtention de la force rotatoire ; cependant ses résultats ne concernaient que la force rotatoire totale et il négligeait, d'autre part, la perturbation du moment magnétique de transition par les substituants voisins, obtenant alors :

$$R = Q_c \, (2p^c_\alpha \,|\, V \,|\, 3d^c_{yz}) + Q_o \, (2p^o_\alpha \,|\, V \,|\, 3d^o_{yz}) \quad \text{(en prenant } q_o = 1\text{)}.$$

Une telle simplification, même considérée comme formant un simple essai, est absolument inacceptable car elle revient à négliger, pour chaque bande de structure, les coefficients q^1_ℓ, q^2_ℓ, q^3_ℓ, c'est-à-dire les variations de la base $B_{p,\ell}$ en fonction de l'environnement proche. On ne rend alors plus du tout compte de l'existence des courbes normalisées, ou plutôt elles deviennent toutes identiques, ce qui est contraire à l'expérience. La nécessité de tenir compte des perturbations vibroniques du moment magnétique de transition a d'ailleurs été très récemment envisagée par Weigang ([66]).

Il est probable cependant que pour la force rotatoire totale, il se produit dans $\sum_\ell q^i_\ell$ un effet de moyennation qui rend q_1, q_2, q_3 faibles devant q_o ; on peut considérer la relation de Moscowitz comme valable approximativement, ce qui explique l'accord partiel de ses résultats, sur lesquels nous reviendrons au chapitre VI.

b) Additivité des contributions

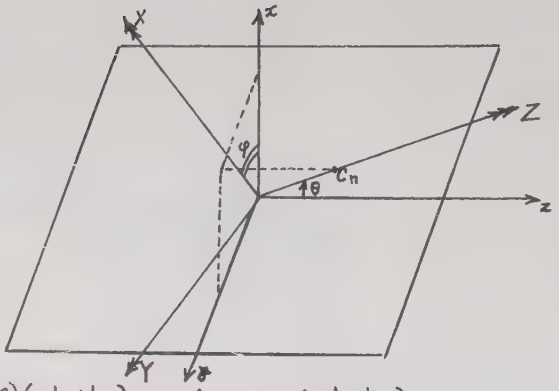
Le fait que chaque substituant intervienne par son potentiel perturbateur aussi bien dans A_d que dans B_p montre que les contributions à l'activité optique ne pourront être considérées comme additives que dans le cas de l'environnement lointain, pour lequel B reste inchangé ; par contre, la règle d'additivité cesse de s'appliquer pour l'environnement proche : A_d et B_p étant tous deux modifiés, la relation n'est alors plus linéaire. Ceci explique l'échec partiel de toutes les tentatives d'évaluation de telles contributions.

Il faut donc être très prudent lors de l'étude structurale quantitative des cétones au moyen des spectres de dichroïsme circulaire : une règle d'additivité simple n'étant valable que dans la mesure où les orbitales 2p sont peu perturbées, c'est-à-dire où les groupements étudiés appartiennent à l'environnement lointain, la comparaison des spectres de dichroïsme doit obligatoirement se doubler d'un examen des spectres d'absorption. Il ne faut d'ailleurs pas perdre de vue qu'un groupement considéré à première vue comme lointain peut, par divers effets stériques, modifier indirectement la conformation de l'environnement proche, ce qui complique encore le phénomène.

C. Surface nodale et règle de l'Octant

La base de la force rotatoire, B_p ou $B_{p,\ell}$, étant constamment positive, et les expressions de $(C \,|\, V \,|\, C)$, $(O \,|\, V \,|\, O)$, $(O^n \,|\, V \,|\, O^n)$ ayant été indiquées au chapitre IV, nous allons développer les intégrales $(2p^c_\alpha \,|\, V \,|\, 3d^c_{yz})$ et $(2p^o_\alpha \,|\, V \,|\, 3d^o_{yz})$ qui interviennent dans l'évaluation de l'amplitude A_d.

Nous adopterons le changement d'axes indiqué par la figure ci-contre : l'axe Z joint l'atome perturbé (Cou O) à l'atome perturbateur C, l'axe Y est l'intersection du plan yz avec le plan perpendiculaire à Z et X est normal au plan YZ.



Posant : $2p_x = X$ $\quad 3d_{xz} = XZ$

$2p_y = Y$ $\quad 3d_{z^2} = Z^2$

$2p_z = Z$

on trouve : $(2p_x \mid V \mid 2p_x) = (\sin^2\varphi + \cos^2\varphi \cos^2\theta)(X \mid V \mid X) + \cos^2\varphi \sin^2\theta\,(Z \mid V \mid Z)$

$(2p_y \mid V \mid 2p_y) = (\cos^2\varphi + \sin^2\varphi \cos^2\theta)(X \mid V \mid X) + \sin^2\varphi \sin^2\theta\,(Z \mid V \mid Z)$

$(2p_x \mid V \mid 3d_{yz}) = -\sin 2\varphi \cos\theta \sin^2\theta \left[(X \mid V \mid ZX) - \sqrt{3}\,(Z \mid V \mid Z^2)\right]$

relations dont l'origine se trouve dans le comportement spatial des parties angulaires (harmoniques sphériques) des orbitales atomiques indiquées :

$$X = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho\, e^{-\frac{\rho}{2}} \sin\theta \sin\varphi = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \sqrt{\alpha_1^5}\; r e^{-\frac{\alpha_1 r}{2}} \sin\theta \sin\varphi$$

$$Y = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho\, e^{-\frac{\rho}{2}} \cos\theta = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \sqrt{\alpha_1^5}\; r e^{-\frac{\alpha_1 r}{2}} \cos\theta$$

$$Z = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho\, e^{-\frac{\rho}{2}} \sin\theta \cos\varphi = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \sqrt{\alpha_1^5}\; r e^{-\frac{\alpha_1 r}{2}} \sin\theta \cos\varphi$$

$$XZ = \frac{1}{81}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\sqrt{\alpha_2^7}\; r^2 e^{-\frac{\alpha_2 r}{3}} \sin\theta \cos\theta \cos\varphi$$

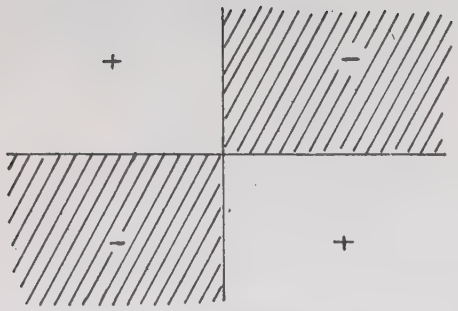
$$Z^2 = \frac{1}{81}\sqrt{\frac{1}{6\pi}}\sqrt{\alpha_2^7}\; r^2 e^{-\frac{\alpha_2 r}{3}} \left(3\cos^2\theta - 1\right)$$

où α_1 et α_2 sont respectivement les nombres de charge effectifs correspondant aux orbitales 2p et 3d.

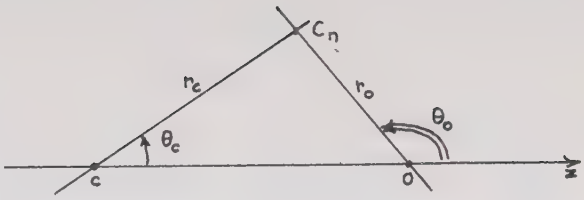
Avant même d'expliciter en fonction d'un potentiel perturbateur choisi les intégrales apparues ci-dessus, qui ne dépendent que de la distance de C_n au carbone ou à l'oxygène, on peut immédiatement déterminer la dépendance azimutale de ($2p_x \mid V \mid 3d_{yz}$), donc de A_d . On remarque que le seul facteur azimutal est $\sin 2\varphi$, qui est de type A_2 , ce qui veut dire que les plans xz et yz seront des plans nodaux pour l'activité optique, qui s'y annule. D'autre part, il y aura alternance de signes en passant d'un côté à l'autre de ces plans, autour de l'axe z : ce résultat correspond très exactement à l'alternance de signes prévue par la règle de l'Octant (schéma a ci-après), règle expérimentale qui se trouve ainsi justifiée théoriquement.

Enfin, si l'on se place dans un plan diamétral passant par z, la contribution de l'atome C_n à l'activité optique, facteur azimutal et base mis à part, s'écrit :

$$R = -\cos\theta_c \sin^2\theta_c\, Q_c \left[(X_c \mid V \mid XZ_c) - \sqrt{3}\,(Z_c \mid V \mid Z_c^2)\right] - \cos\theta_o \sin^2\theta_o\, Q_o \left[(X_o \mid V \mid XZ_o) - \sqrt{3}\,(Z_o \mid V \mid Z_o^2)\right]$$



(a)



(b)

Elle est nulle pour les points solutions de l'équation :

$$\cos\theta_c \sin^2\theta_c\, Q_c\left[(X_c|V|XZ_c)-\sqrt{3}\,(Z_c|V|Z_c^2)\right]+\cos\theta_o \sin^2\theta_o\, Q_o\left[(X_o|V|XZ_o)-\sqrt{3}\,(Z_o|V|Z_o^2)\right]$$

qui définit une courbe du plan diamétral considéré, symétrique par rapport à l'axe z.

Ce résultat étant indépendant de l'azimut φ ; on voit que la surface nodale de l'activité optique est constituée de :

- le plan xz
- le plan yz
- une surface S de révolution autour de l'axe z, dont la méridienne est donnée par l'équation encadrée ci-dessus.

La règle de l'Octant, dans sa forme initiale, prévoyait pour S un plan normal à z, le coupant entre C et O ; mais très vite l'expérience a montré l'inexactitude de cette hypothèse, le remplacement du plan par une surface encore à déterminer (67). Ce qui vient d'être exposé en constitue la confirmation mathématique et le chapitre VI nous indiquera la forme réelle de la surface S, pour le potentiel V et les données expérimentales adoptées.

* * *

Chapitre VI

QUELQUES PARAMETRES NUMERIQUES

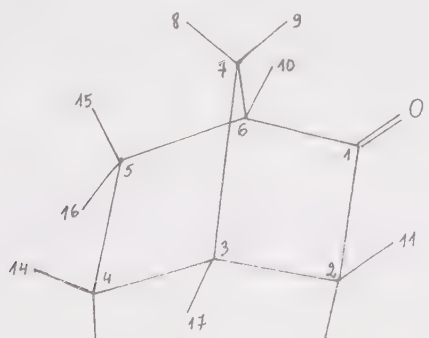
Si l'on désire maintenant évaluer quantitativement les paramètres empiriques qui apparaissent dans les formules énoncées plus haut, il est nécessaire de pouvoir disposer, d'une part, de données spectrales précises, d'autre part de renseignements certains concernant la structure moléculaire des échantillons étudiés.

I. LA GEOMETRIE MOLECULAIRE EN SERIE TERPENIQUE

L'examen des recueils de données cristallographiques et de diffraction de rayons X montre qu'il n'existe pratiquement pas, jusqu'ici, d'analyse satisfaisante de la structure moléculaire des cétones, lorsque le squelette de ces dernières se complique un tant soit peù, ce qui est le cas pour les composés doués de pouvoir rotatoire. En particulier, on ne possède aucune donnée précise dans la série des cétones stéroïdes, ce qui est infiniment regrettable car c'est justement dans cette série qu'on observe le plus grand nombre de particularités remarquables dont l'interprétation définitive reste à faire ; une étude entreprise par nous, en collaboration avec M. P. Crabbé (Syntex SA, Mexico) , va tenter de pallier ultérieurement à ce défaut.

Par contre, on dispose d'une publication de Wiebenga et Krom ([84]) relative aux dérivés α - bromé, α - cyané, α - chloré du camphre, à partir de laquelle il est possible, eu égard à la similitude de structure de ces trois composés et des données cristallographiques correspondantes, d'extraire les groupes de coordonnées qui définissent la géométrie du squelette bicyclique du camphre. On détermine ensuite sur cette base, suivant les procédés classiques de la géométrie descriptive, la position des divers groupements qu'on peut y substituer ; trois d'entre eux étant déjà donnés par l'analyse cristallographique, l'identité de leurs positions constitue une confirmation excellente.

Ce travail avait déjà fait l'objet d'une publication antérieure ([85]), mais nous avons préféré le reproduire ici, certaines erreurs s'étant glissées dans l'impression des coordonnées atomiques. Nous avons adopté une numérotation des substituants conforme au schéma :



Les coordonnées des divers substituants s'organisent alors dans le tableau suivant :

Atome	X°_{A}	Y°_{A}	Z°_{A}
C_1	0	0	0
C_2	0	-1,26	0,89
C_3	0,40	-0,54	2,30
C_4	1,73	0,14	2,16
C_5	1,40	1,40	1,23
C_6	0	1,26	0,89
C_7	-0,64	0,54	2,23
C_8	-0,78	1,45	3,44
C_9	-2,05	0,29	2,10
C_{10}	-0,54	2,50	0,24
C_{11}	-1,39	-1,95	0,96
C_{12}	1,05	-2,31	0,43
C_{13}	2,70	-0,78	1,49
C_{14}	2,24	0,58	3,48
C_{15}	1,58	2,69	1,99
C_{16}	2,22	1,38	-0,02
C_{17}	0,29	-1,43	3,50
H_8	-0,73	1,14	3,03
H_9	-1,58	0,38	2,15
H_{10}	-0,36	2,09	0,45
H_{11}	-0,93	-1,72	0,94
H_{12}	0,70	-1,96	0,58
H_{13}	2,38	-0,47	1,72
H_{14}	2,07	0,44	3,04
H_{15}	1,51	2,26	1,74
H_{16}	1,94	1,38	0,40
H_{17}	0,32	-1,14	3,10
0	0	0	-1,21

L'étude des spectres de la série des cétones terpéniques présente donc un double avantage : outre qu'elle repose sur la géométrie moléculaire la plus voisine de la réalité, elle concer-

ne des composés dont la rigidité du squelette, vérifiée immédiatement par l'examen des modèles moléculaires, élimine tout phénomène de « flottement » de la molécule et l'existence de conformères, tout au moins si l'on met à part la rotation des substituants autour des liaisons C-C. Nous verrons d'ailleurs au chapitre VII que cette convention va nous permettre de mettre en évidence, grâce aux spectres de dichroïsme circulaire, des phénomènes intramoléculaires de faible amplitude invisibles sur les spectres d'absorption pure.

II. LES TERMES DE PERTURBATION

A. Le potentiel issu des substituants

Nous avons choisi d'employer, comme l'ont fait divers auteurs du groupe de Princeton ([86, 87, 41]), un potentiel perturbateur basé sur l'hypothèse que les champs électrostatiques sont issus des noyaux des substituants grâce au caractère incomplet de l'effet d'écran des électrons qui les entourent ; c'est en particulier la formulation utilisée par Kauzmann, Walter, Eyring ([41]) pour calculer l'activité optique de la méthyl-3-cyclopentanone, et par Liehr ([88]) pour évaluer les intensités des transitions vibroniques du benzène. Nous nous sommes limités aux molécules pour lesquelles les atomes perturbateurs sont uniquement le carbone et l'hydrogène, c'est-à-dire aux cétones à squelette hydrocarboné saturé. Dans ces conditions, le potentiel prend la forme :

$$V = \sum_{H_i} V_{H_i} + \sum_{C_j} V_{C_j}$$

où $V_H = -\frac{e^2}{a_o} Z_H e^{-2\rho_H} \left[1 + \frac{1}{\rho_H}\right]$

$$V_c = -\frac{e^2}{a_o} Z_o e^{-\rho_C} \left[\frac{1}{4}\rho_C^2 + \rho_C + 3 + \frac{4}{\rho_C}\right]$$

$$\rho_H = \frac{Z_H r}{a_o} \quad , \quad \rho_C = \frac{Z_C r}{a_o}$$

Z est le nombre de charge effectif de l'atome perturbateur correspondant, r sa distance à l'atome perturbé et a_o le premier rayon de Bohr.

Les formes adoptées pour V_H et V_C postulent que les potentiels issus des noyaux possèdent une symétrie sphérique, les fonctions d'onde des électrons de l'écran étant approximées par des orbitales atomiques de Slater et les électrons 1s formant un écran parfait. On voit que V_H et V_C sont uniquement des fonctions radiales, ce qui les différencie des fonctions correspondantes, disponibles par exemple dans le cas de l'oxygène, et qui dépendent également de l'orientation spatiale, personnifiée par exemple par celle des liaisons issues de l'atome perturbateur.

Dans le calcul effectué ici, nous avons choisi $Z_H = 1$, $Z_C = 3{,}1$ ([47]), prenant égal à 1 le nombre de charge effectif qui régit les orbitales 3d du carbone et de l'oxygène.

B. Forces oscillatrices et rotatoires.

L'insuffisance de l'équipement actuel de notre laboratoire ne nous a pas permis d'évaluer de manière suffisamment certaine les forces individuelles respectives des diverses bandes vibroniques qui composent la structure fine des spectres observés. Pour être déterminées avec précision, celles-ci nécessitent, dans la plupart des cas, un affinement des bandes par abaissement approprié de la température, par des techniques auxquelles, bien qu'elles aient été convenablement mises au point par divers auteurs, nous n'avons pu encore apporter un développement suffisant. Aussi, plutôt que de publier trop prématurément un ensemble de paramètres numériques qui, même obtenus provisoirement grâce à la méthode de Fétizon et Golfier ([89]), seront nécessairement soumis à une révision ultérieure, avons-nous préféré nous limiter à l'analyse des forces oscillatrices et rotatoires totales, liées directement à l'aire totale limitée par les bandes d'absorption ou de dichroïsme circulaire correspondantes, qu'on peut évaluer de manière exacte.

Pour exprimer commodément la force rotatoire et éviter de transporter constamment les puissances de 10 introduites par la formulation de R en unités CGS :

$$R = 0{,}229.10^{-38} \int \frac{\Delta\varepsilon}{\nu} d\nu$$

Moffitt et Moscowitz ont proposé d'introduire la force rotatoire « réduite »

$$[R] = \frac{100}{\mu_B/\mu_0} R = 1{,}08.10^{40} R$$

qui s'exprime ainsi en fonction d'une nouvelle unité, le Biot.

Bien que cette notation soit à l'origine uniquement destinée à la force rotatoire, car elle met en jeu le magnéton de Bohr μ_B , il est commode de l'employer également à l'évaluation de la force oscillatrice, , pour la même raison, et nous conviendrons de l'utiliser partout.

En s'appuyant sur les formules établies aux chapitres IV et V et sur les valeurs numériques indiquées plus haut, il est alors possible d'illustrer par les tableaux suivants la comparaison des grandeurs spectroscopiques expérimentales et calculées :

- Absorption

Composé	$[S]_{calc.}$	$[S]_{exp.}$
Acétaldéhyde	200	214
Acétone	230	246
Cyclopentanone	279	279
Norcamphre	404	404
Camphre	440	449
Isofenchone	340	368
Epiisofenchone	610	582

- Dichroïsme

Composé	$[R]_{calc.}$	$[R]_{exp.}$
Norcamphre	1,6	1,6
Camphre	- 4,2	- 4,8
- Fenchocamphorone	- 4,8	- 4,6
- Fenchocamphorone	- 2,1	- 2,1
Epiisofenchone	- 1,5	- 1,7
Fenchone	1,7	1,3
Camphénylone	0,7	0,9

Le bon accord observé constitue une justification de la méthode employée et laisse prévoir que les formules établies aux chapitres IV et V pour les bandes vibroniques individuelles s'appliqueront elles-mêmes très bien lorsque la technique expérimentale nous aura permis d'évaluer avec précision les forces partielles correspondantes. Le lecteur remarquera que nous avons tenu explicitement compte des hydrogènes substituants : les négliger ne permet pas, en effet, de reproduire de manière satisfaisante les valeurs expérimentales, ce qui explique l'échec de certaines tentatives antérieures ([90]).

Nous noterons que Moscowitz, utilisant les mêmes valeurs de base, avait déjà effectué il y a quelques années un calcul préliminaire de forces rotatoires, dont nous avons jugé bon de reproduire ici les résultats :

Composé	$[R]_{calc.}$	$[R]_{exp.}$
2,5 - diméthyl-cyclohexanone	1,4	1,8
2,2,5 - triméthyl-cyclohexanone	6,6	6,7
trans-9-méthyl-1-décalone	3,3	2,7
trans-9-méthyl-3-décalone	- 2,1	- 3,6
cis-9-méthyl-6-décalone	1,1	0,73
1,9 - diméthyl-trans-décalone-3	- 0,73	- 0,70
8,9 - diméthyl-trans-décalone-2	5,1	5,1
cis-10-méthyl-1-décalone	- 0,75	- 0,74

Malgré l'accord approximatif des ordres de grandeur de ces résultats, dont l'obtention a d'ailleurs, nous ne saurions le nier, inspiré notre propre étude, il est important de formuler à leur égard un certain nombre de critiques : tout d'abord ils négligent, comme nous l'avons annoncé au chapitre V, la contribution due à la perturbation du moment magnétique de transition, laquelle joue certainement beaucoup. De plus, les données expérimentales utilisées par Moscowitz ont été éta-

blies non pas directement à partir des spectres de dichroïsme circulaire - ce qui constitue la méthode la plus sûre, mais par analyse des courbes de dispersion rotatoire, étape intermédiaire qui nécessite nombre d'approximations plus ou moins justifiées. Enfin, et c'est un facteur sans doute trop négligé, le solvant utilisé fut tantôt le dioxanne, tantôt le méthanol ; les variations extrêmement grandes et imprévisibles des courbes dichroïques avec le solvant ([91], [64]) montrent qu'il est en général impossible de traduire l'effet de ce dernier par un simple facteur correctif $\frac{n^2+2}{3}$, comme l'a fait Moscowitz.

III. REMARQUES FINALES

A. Surface nodale de l'activité optique.

Sa forme se détermine immédiatement point par point par résolution de l'équation :

$$Q_c \cos\theta_c \sin^2\theta_c \left[(X_c|V|X Z_c) - \sqrt{3}(Z_c|V|Z_c^2)\right] + Q_o \cos\theta_o \sin^2\theta_o \left[(X_o|V|X Z_o) - \sqrt{3}(Z_o|V|Z_o^2)\right] = 0$$

établie au chapitre V. La figure 14 représente la méridienne de la surface ainsi obtenue.

B. Dichroïsmes à signe multiple.

Certains composés donnent naissance à des courbes dichroïques anormales, où le signe du dichroïsme varie avec la longueur d'onde (cf. figure 15). Observé notamment dans le cas de certains gem-diméthyl-4,4-céto-3-stéroïdes, ce phénomène n'a jusqu'ici reçu aucune explication satisfaisante : on peut supposer, par exemple, l'existence de plusieurs conformères d'asymétries opposées ; le spectre obtenu serait alors, comme dans le cas des cyclohexanones substituées ([93]), la résultante des courbes individuelles des divers conformères.

Un travail assez récent ([93, 94, 95]) d'Ourisson semble cependant exclure cette interprétation dans le cas des gem-diméthyl-4,4-céto-3-stéroïdes : l'examen des variations du moment dipolaire avec la température s'accorde bien avec l'hypothèse d'une forme géométrique unique, très plate, du cycle A. Dans ces conditions, l'existence d'un changement de signe peut s'expliquer soit par une variation de l'organisation des molécules de solvant autour de l'échantillon mis en solution, entre l'état fondamental et l'état excité ([92]), soit par l'apparition de nouvelles bandes vibroniques issues non plus de la bande a_o, mais de la bande b_o, décalée par rapport à a_o de deux quanta de vibration ν_6 (b_2) ; la progression correspondante, très faible en général, prendrait alors une force accrue grâce à une configuration favorable du cycle A ([93, 94, 95]).

Cependant l'existence d'effets comparables dans la série des bicyclo (2,2, 1) heptanones, où l'on ne peut plus invoquer une modification radicale de la géométrie moléculaire, vient jeter un doute sur la validité de cette dernière hypothèse (fig. 16) ; nous pensons qu'il s'agit, en fait, uniquement d'un effet dû à la réorganisation du solvant autour de la molécule étudiée. Les travaux de Djerassi ([12]) ont montré combien, dans certains cas, il est impossible de négliger l'interaction du soluté avec le solvant, même lorsque ce dernier est un hydrocarbure saturé.

L'absence de renseignements cristallographiques sur la conformation des stéroïdes envisagés ne permet pas actuellement de trancher définitivement ce problème, dont la résolution exigera, bien sûr, l'étude de l'influence de la température.

Figure 14

MERIDIENNE DE LA SURFACE NODALE S

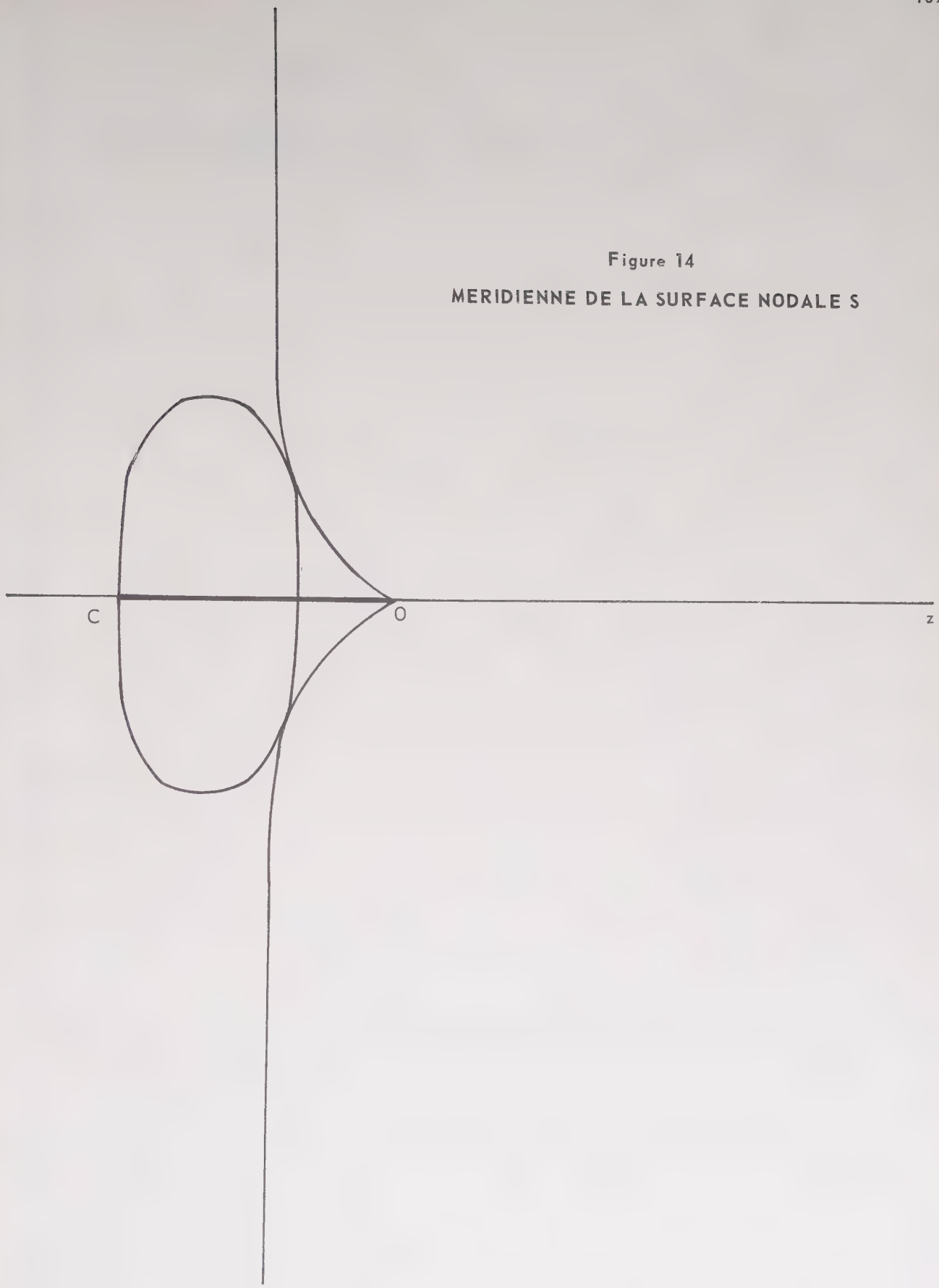


Figure 15

DICHROISME CIRCULAIRE DE LA LUPANONE
(Solvant : Cyclohexane)

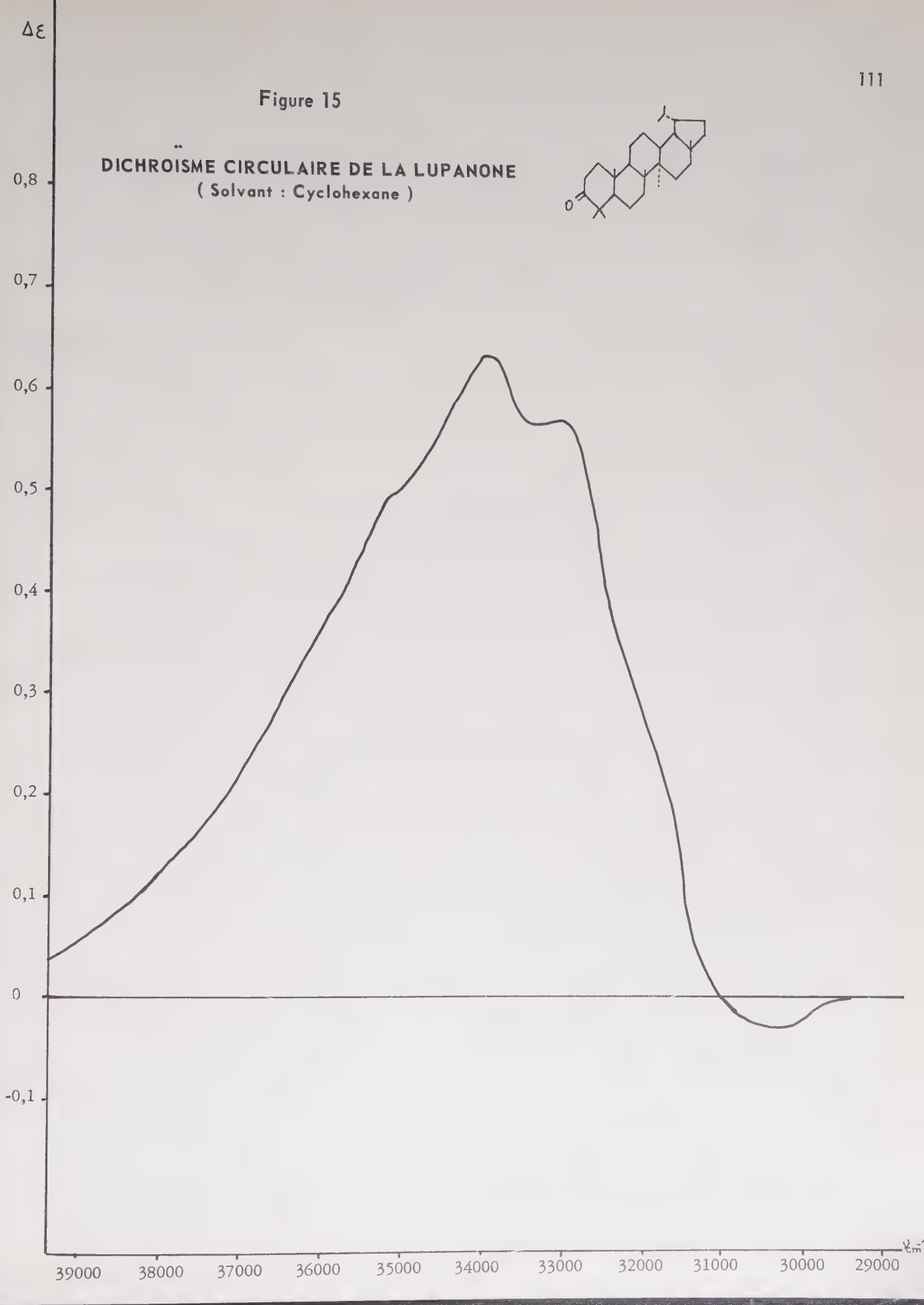
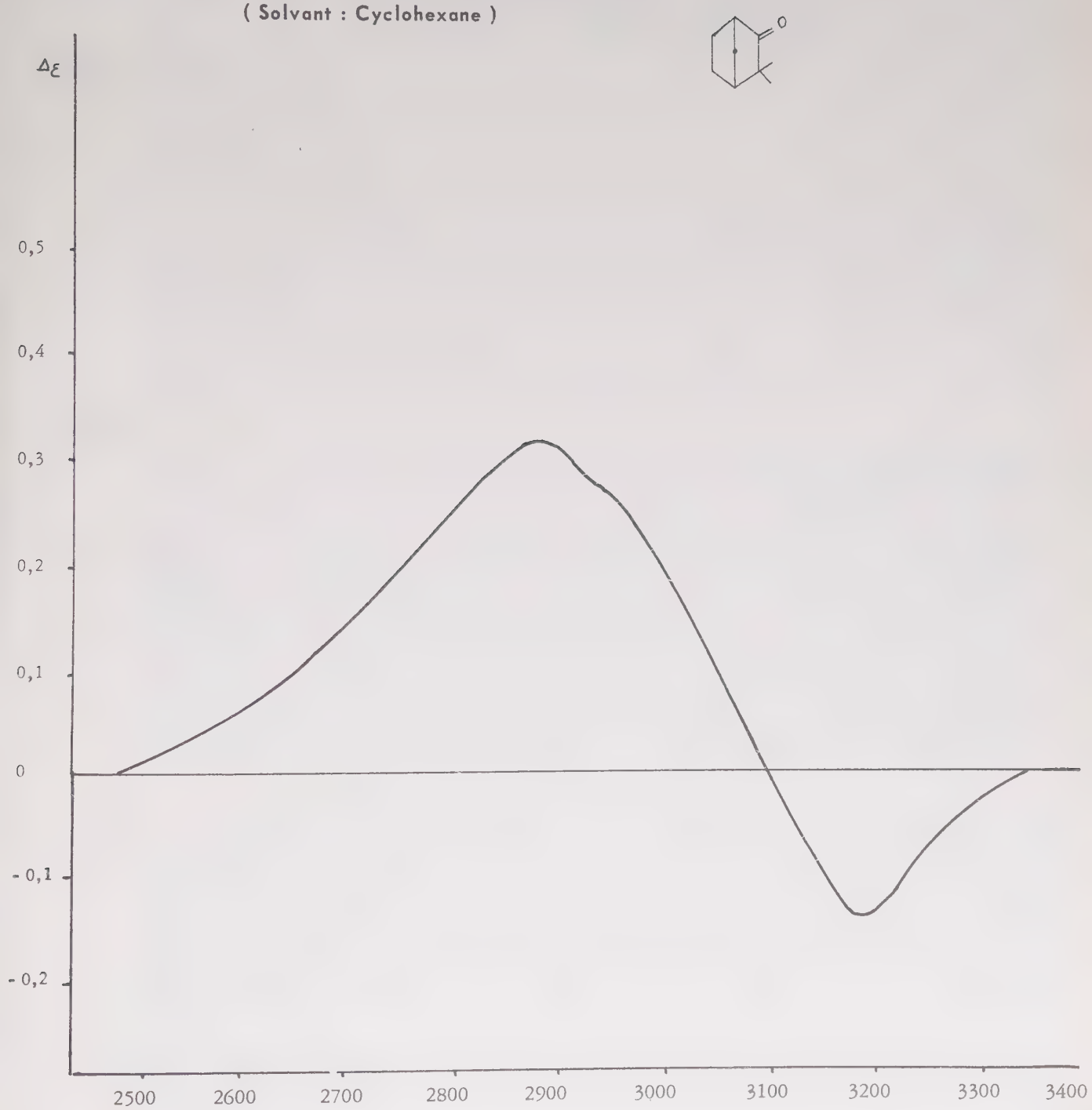


Figure 16

DICHROISME CIRCULAIRE DE LA CAMPHENYLONE

(Solvant : Cyclohexane)



Chapitre VII

LA FINESSE DES BANDES VIBRONIQUES ET L'EFFET DES BASSES TEMPERATURES

Au cours de toute l'étude précédente, nous n'avons considéré les bandes vibroniques que sous un angle purement « interne » : la simple évaluation de l'aire qu'elles limitent apporte déjà une foule de renseignementsstructuraux, puisqu'on peut la relier mathématiquement à la géométrie supposée de la molécule. Cependant l'examen des spectres expérimentaux amène immédiatement à constater la grande diversité de forme des courbes observées et surtout l'irrégularité de résolution des bandes de structure fine ; il est expérimentalement acquis que tout spectre ultraviolet d'absorption ou de dichroïsme circulaire, observé sous faible pouvoir dispersif, est la juxtaposition d'un certain nombre de bandes, dont chacune est la répétition d'un même « motif » à une échelle variable; mais ni l'intervalle de répétition, ni la forme intrinsèque de ce motif structural, qui constituent les deux facteurs régissant la résolution, n'ont été pleinement évoqués jusqu'ici.

A cet égard, il est indispensable de souligner combien l'étude des spectres de dichroïsme circulaire est plus fructueuse, plus fertile en renseignements structuraux que l'examen des spectres d'absorption : d'une part, l'intensité de ces derniers n'est sensible qu'à l'environnement proche du carbonyle, alors que la force rotatoire dépend également de façon notable de l'environnement lointain ; le concept de courbe normalisée, par exemple, valable en dichroïsme, n'existe plus pour l'absorption pure. D'autre part, les résultats expérimentaux du chapitre II, obtenus sous un fort pouvoir dispersif et confirmés par l'étude théorique du chapitre III, nous ont montré qu'il contribue à l'absorption ultraviolette simple un bien plus grand nombre de transitions qu'au dichroïsme circulaire : la finesse de certaines structures observées en absorption n'est due qu'à un groupement particulièrement favorable des bandes vibroniques, groupement que n'importe quel effet vibrationnel intramoléculaire est susceptible de détruire ; l'exemple des aldéhydes deutérés en est une illustration immédiate. Par contre, on peut considérer avec une très bonne approximation les spectres de dichroïsme circulaire comme bâtis sur la progression vibrationnelle de raison $\nu = 1180\ cm^{-1}$ qui forme le spectre de transition de moment magnétique ; ils sont, par conséquent, les seuls aptes à renseigner valablement le chercheur sur la forme intrinsèque et l'espacement des bandes vibroniques.

Remarquons tout d'abord qu'il est très difficile, dans la plupart des cas où la structure fine n'est pas nettement dessinée, de séparer l'effet de ces deux facteurs : il semble, malgré l'existence d'effets remarquables (cyclopentanone, $\nu = 1300\ cm^{-1}$), que l'espacement des bandes composantes avoisine 1180 cm^{-1} (compte tenu d'une décroissance due à l'anharmonicité), mais le défaut d'équipement adéquat nous a jusqu'ici empêché d'effectuer une telle étude systématique dans les cas ambigus, au moyen d'abaissements appropriés de température. Les molécules optiquement actives se prêtent d'ailleurs mal, du fait de leur asymétrie, à un calcul des modes normaux de vibration, en vue duquel on dispose, en outre, d'un trop faible nombre de données numériques relatives aux constantes de force.

Aussi avons-nous choisi d'étudier plus particulièrement la forme intrinsèque des bandes vibroniques, laquelle dépend, nous le savons, de l'organisation des raies individuelles de rotation qui les constituent. Nous avions, au chapitre II, rapidement évoqué la structure rotationnelle du spec-

tre du formaldéhyde : il existe au voisinage d'un niveau vibronique déterminé une foule de niveaux de rotation qui lui sont apparentés et qui correspondent à la troisième partie, négligée par nous jusqu'ici, de l'énergie moléculaire, l'énergie de rotation.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer on considère comme distinctes et sans interaction les trois parties énergétiques E_{el} , E_{vib} , E_{rot} ; nous avons déjà indiqué qu'on ne saurait, pour traiter efficacement les niveaux vibroniques, négliger l'interaction de E_{el} et E_{vib} , l'interaction vibronique par laquelle le mouvement des noyaux réagit sur la fonction d'onde électronique : elle constitue une première levée de l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans ce qui va suivre, par contre, nous négligerons l'interaction de E_{vib} et E_{rot} : elle permet, bien sûr, de rendre compte très exactement des détails des raies de rotation, mais ces derniers ne sont observables, même à travers des spectrographes très dispersifs, que pour des molécules de masse faible ; dès que la masse moléculaire augmente, l'appareil de mesure ne laisse cerner que le contour des bandes, c'est-à-dire une fonction égale, pour une fréquence donnée, à la somme des intensités de toutes les raies comprises dans l'intervalle de sa fente spectrale. Ce phénomène vaut déjà, dans le cas de masses moléculaires moyennes, pour des spectrographes très dispersifs, et l'on est alors conduit (68) à identifier l'origine des transitions spectrales et leur symétrie, non plus par l'organisation d'une structure rotationnelle maintenant inaccessible, mais au moyen du contour de bande correspondant ; il est encore plus valable, bien entendu, dans le cas des spectrographes de routine dont disposent les chimistes organiciens pour leurs besoins analytiques.

I. LE ROTATEUR ASYMETRIQUE

A. Matrice d'énergie de rotation.

Les moments d'inertie d'un solide quelconque autour d'axes passant par le centre de gravité forment un ellipsoïde, l'ellipsoïde d'inertie, dont les axes principaux fournissent les moments principaux d'inertie, qu'on range par convention dans l'ordre $I_a \leqslant I_b \leqslant I_c$; il leur correspond les « inverses principaux » $a \geqslant b \geqslant c$, avec $a = \frac{\hbar^2}{2 I_a}$ etc. Il est alors commode d'introduire, suivant les notations de King, Hainer et Cross, dont la série de publications (69, 70) constitue certainement la mise au point la plus complète du problème des niveaux de rotation d'une molécule, le paramètre d'asymétrie $k = \frac{2b - a - c}{a - c}$; prenant les valeurs -1 (ellipsoïde de révolution prolat) et + 1 (ellipsoïde de révolution oblat) pour les deux cas limites du rotateur symétrique, entre lesquels se place un rotateur asymétrique quelconque, le paramètre k est bien caractéristique de l'asymétrie d'un solide.

L'énergie d'une molécule ainsi caractérisée dépend, lorsqu'on l'évalue par les méthodes de la mécanique quantique, d'un jeu de trois nombres quantiques J, K, M ; elle vaut :

$$E(a, b, c) = \frac{a - c}{2} E(k) + \frac{a + c}{2} J(J + 1)$$

Elle est diagonale en J et M, en l'absence de champ perturbateur externe, et, si l'on choisit de superposer les axes x, y, z liés à la molécule sur les axes principaux conformément au tableau de correspondance ci-contre, l'énergie réduite E(k) est l'une des valeurs propres de la matrice d'ordre 2J + 1, de termes généraux :

x	b
y	c
z	a

$$E_{K,K} = \tfrac{1}{2}(k-1)\, J(J+1) - \tfrac{1}{2}(k-3)\, K^2$$

$$E_{K,K+2} = E_{K+2,K} = -\frac{1}{4}\sqrt{[J(J+1)-(K+1)(K+2)]\,[J(J+1) - K(K+1)]}$$

qui est diagonale pour le cas limite du rotateur symétrique prolat (k = -1), dont maints solides sont proches couramment ($-1 \leqslant k \leqslant 0$).

B. Représentation de Wang.

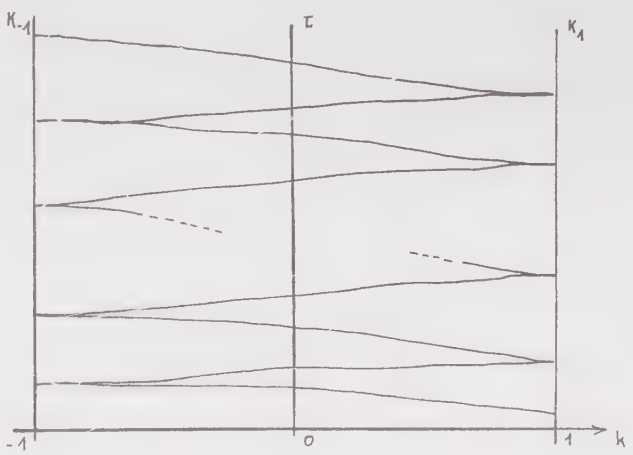
On opère une certaine simplification lorsqu'on remplace les fonctions du rotateur symétrique, qui servaient de base à la représentation dans laquelle a été précédemment évaluée la matrice d'énergie, par les fonctions de Wang :

$$S(J, K, M, \gamma) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\Psi(J, K, M) + (-1)^{\gamma}\Psi(J, -K, M)\right] \qquad \gamma = 0,1$$

sauf pour K = 0, où $S(J, 0, M, 0) = \Psi(J, 0, M)$. Au lieu de prendre toutes les valeurs entières positives ou négatives du segment $[-J, +J]$, le nombre K n'occupe plus que celles du segment $[0,J]$ en s'adjoignant le nombre γ supplémentaire. Dans ces conditions la matrice d'énergie se factorise en quatre sous-matrices E^+ , E^- , O^+ , O^- , caractérisées par la parité des nombres K mis en jeu (Even = pair, Odd = impair) et par le signe de $(-1)^{\gamma}$; tri-diagonales, elles s'écrivent :

$$E^+ = \begin{vmatrix} E_{00} & \sqrt{2}E_{02} & 0 & \cdots \\ \sqrt{2}E_{02} & E_{22} & E_{24} & \cdots \\ 0 & E_{24} & E_{44} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \end{vmatrix} \quad E^- = \begin{vmatrix} E_{22} & E_{24} & 0 & \cdots \\ E_{24} & E_{44} & E_{46} & \cdots \\ 0 & E_{46} & E_{66} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \end{vmatrix} \quad O^+ = \begin{vmatrix} E_{11}+E_{-11} & E_{13} & 0 & \cdots \\ E_{13} & E_{33} & E_{35} & \cdots \\ 0 & E_{35} & E_{55} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \end{vmatrix} \quad O^- = \begin{vmatrix} E_{11}-E_{-11} & E_{13} & 0 & \cdots \\ E_{13} & E_{33} & E_{35} & \cdots \\ 0 & E_{35} & E_{55} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \end{vmatrix}$$

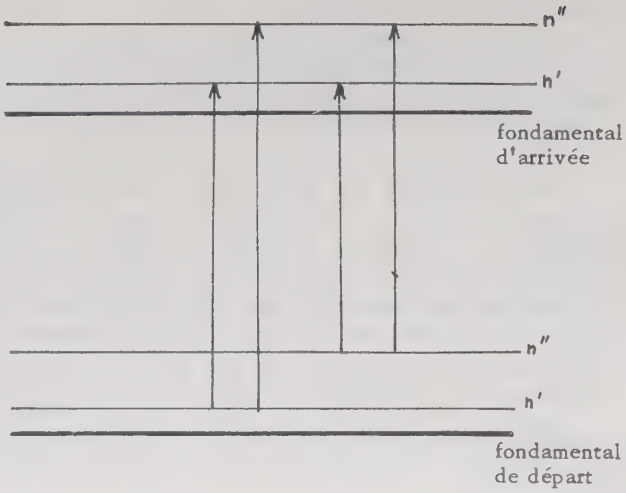
On convient d'affecter à chaque niveau obtenu, pour J donné, deux indices K_{-1} et K_1 qui correspondent aux niveaux auxquels il est corrélé pour k = -1 et k = +1 ; la notation (J, K_{-1}, K_1) ainsi définie va remplacer, pour un rotateur asymétrique, la notation (J, K, γ) relative au rotateur symétrique. L'intérêt de cette convention provient du fait qu'il n'y a pas croisement des niveaux dédoublés par l'asymétrie, en passant d'un cas limite à l'autre ; les deux indices K_{-1} et K_1 variant en sens inverse, si l'on se place par ordre d'énergie croissante, on peut les remplacer par $\tau = K_{-1} - K_1$, qui prend toutes les valeurs entières de -J à +J.



C. Forces de transition.

Nous nous placerons dans le cas le plus général d'une transition entre niveaux rotationnels appartenant à deux niveaux vibrationnels (cas des spectres infrarouges) ou vibroniques (cas des

spectres ultraviolets) différents. Le schéma ci-contre montre l'existence de quatre transitions possibles, $n'' \longrightarrow n'$, $n'' \longrightarrow n''$, $n' \longrightarrow n''$, $n' \longrightarrow n'$.



L'intensité d'une transition $n_1 \longrightarrow n_2$ est, comme nous l'avons démontré au chapitre I :

$$n_1 n_2 = \frac{8\pi^3 \nu N g_{n_1} e^{-\frac{E_{n_1}}{kT}}}{3hc \sum_{n_1} g_{n_1} e^{-\frac{E_{n_1}}{kT}}} \left| \overrightarrow{\mu_{n_1 n_2}} \right|^2$$

tenant compte de la population $e^{-\frac{E_{n_1}}{kT}}$ de n_1 et de son poids statistique g_{n_1} .

Les axes liés à la molécule étant x, y, z, le carré de l'élément de matrice du moment de transition responsable, évalué entre les fonctions rotationnelles de n_1 et n_2, est :

$$\left| \overrightarrow{\mu_{n_1 n_2}} \right|^2 = A_x \mu_x^2 + A_y \mu_y^2 + A_z \mu_z^2$$

où μ_x, μ_y , μ_z sont les composantes du moment de transition suivant les axes x, y, z, A_x un carré d'élément de matrice des cosinus directeurs définissant la direction de x par rapport à un système d'axes fixes, dont la valeur est, pour les transitions $\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K = 0, \pm 1$ du rotateur symétrique :

Force composante \ J'	J + 1	J	J - 1
$^{+}(A_z)^{+}_{J,K;J',K}$	$\frac{(J+K+1)(J-K+1)}{J+1}$	0	$\frac{J^2-K^2}{J}$
$^{+}(A_y)^{+}_{J,K;J',K\pm1}$	0	$\frac{(J\mp K)(J\pm K+1)(2J+1)}{4J(J+1)}$	0
$^{+}(A_x)^{+}_{J,K;J',K\pm1}$	$\frac{(J\pm K+1)(J\pm K+2)}{4(J+1)}$	0	$\frac{(J\mp K)(J\mp K-1)}{4J}$
$^{+}(A_z)^{-}_{J,K;J',K}$	0	$\frac{K^2(2J+1)}{J(J+1)}$	0
$^{+}(A_y)^{-}_{J,K;J',K\pm1}$	$\frac{(J\pm K+1)(J\pm K+2)}{4(J+1)}$	0	$\frac{(J\mp K)(J\mp K-1)}{4J}$
$^{+}(A_x)^{-}_{J,K;J',K\pm1}$	0	$\frac{(J\mp K)(J\pm K+1)(2J+1)}{4J(J+1)}$	0
$^{-}(A_z)^{-}_{J,K;J',K}$	$\frac{(J+K+1)(J-K+1)}{J+1}$	0	$\frac{J^2-K^2}{J}$
$^{-}(A_y)^{-}_{J,K;J',K\pm1}$	0	$\frac{(J\mp K)(J\pm K+1)(2J+1)}{4J(J+1)}$	0
$^{-}(A_x)^{-}_{J,K;J',K\pm1}$	$\frac{(J\pm K+1)(J\pm K+2)}{4(J+1)}$	0	$\frac{(J\mp K)(J\mp K-1)}{4J}$

On voit que, grâce aux propriétés de symétrie des fonctions de Wang, chaque transition entre niveaux appartenant aux sous-matrices O^+ , O^- , E^+ , E^- , ne mettra en jeu à la fois qu'une composante μ_a , μ_b , μ_c , du moment de transition suivant les axes principaux de la molécule ; dans la relation ci-dessus, donnant $|\overrightarrow{\mu_{n_1 n_2}}|^2$, un seul terme entrera en jeu pour une transition déterminée. Nous donnons ci-dessous, en fonction des sous-matrices auxquelles appartiennent les niveaux initial et final, la composante requise, dont nous formulons ainsi les règles de sélection :

	J + 1				J				J - 1			
Etat final / Etat initial	E^+	E^-	O^+	O^-	E^+	E^-	O^+	O^-	E^+	E^-	O^+	O^-
E^+	μ_a		μ_b	μ_c		μ_a	μ_c	μ_b	μ_a		μ_b	μ_c
E^-		μ_a	μ_c	μ_b	μ_a		μ_b	μ_c		μ_a	μ_c	μ_b
O^+	μ_b	μ_c	μ_a		μ_c	μ_b		μ_a	μ_b	μ_c	μ_a	
O^-	μ_c	μ_b		μ_a	μ_b	μ_c	μ_a		μ_c	μ_b		μ_a

Ce simple fait possède une conséquence très importante : lorsque le rotateur est symétrique, seules sont permises les transitions $\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K = 0, \pm 1, \Delta M = 0, \pm 1$, et les raies correspondantes sont notées P, Q, R, selon que $\Delta K = 0, \pm 1$. Dans le cas du rotateur asymétrique, seules se conservent les règles de sélection $\Delta J = 0, \pm 1, \Delta M = 0, \pm 1$: l'asymétrie vient mélanger les niveaux correspondant à des valeurs diverses de K, la règle $\Delta\tau = 0, \pm 1$ n'est plus valable qu'en première approximation, il existe en outre des familles de transitions $\Delta I = \pm 2$, etc., ce qui complique singulièrement la notation et l'étude rotationnelle des spectres.

Aussi, lorsqu'on ne s'intéresse qu'au contour des bandes, convient-on d'abandonner les notations du rotateur symétrique et de n'envisager plus que la composante mise en jeu du moment de transition ; c'est ainsi qu'on aura des bandes de type A, composées de toutes les raies où intervient μ_a et, de même, des bandes de types B et C. Les contours de ces trois types étant usuellement fort différents, leur reconnaissance peut être employée à des fins analytiques (38, 68, 77) et l'étude qui va suivre utilise partout cette terminologie.

II. CONTOURS DE BANDES VIBRATIONNELLES

Sous le nom de bandes vibrationnelles, nous envisageons l'ensemble des raies de transition entre niveaux rotationnels appartenant à deux niveaux vibrationnels différents du même état électronique, pour lesquels on peut considérer comme approximativement constante la géométrie de la molécule ; il s'agit essentiellement, en l'occurence, des bandes observées dans l'infrarouge proche. La plupart du temps, les molécules envisagées sont de masse moyenne ou élevée et l'espacement des raies de rotation est suffisamment serré pour que les spectroscopes de routine, moyennement dispersifs, ne laissent apercevoir qu'une bande approximativement gaussienne, agrémentée d'épaulements variables. Nous allons montrer par quelles méthodes on peut relier la forme d'une telle bande à la structure de la molécule envisagée.

A. Le calcul complet.

Ce dernier consiste, une fois obtenus les moments principaux d'inertie qui caractérisent la molécule et le paramètre d'asymétrie k, à effectuer pour chaque J le travail de diagonalisation de la matrice d'énergie correspondante ; la donnée de deux valeurs propres, pour $\Delta J = 0, \pm 1$, fournit une fréquence de transition, tandis que celle des deux vecteurs propres correspondants permet d'en calculer l'intensité. Il faut répéter ce travail pour chaque valeur de J et l'ensemble des transitions d'intensité non négligeable ainsi obtenues forme la structure rotationnelle de la bande étudiée ; il n'y a plus, pour une fréquence donnée, qu'à additionner les intensités des raies situées dans l'intervalle de la fente spectrale entourant cette fréquence, pour obtenir « point par point » le contour cherché.

Il est bien évident qu'un tel travail, déjà fastidieux en soi, est impraticable sans calculatrice électronique ; en effet, dès que la taille de la molécule s'accroît, il faut aller jusqu'à des valeurs élevées de J pour reproduire l'ensemble d'une bande. Un travail effectué directement par Prat ([71]) dans le cas de l'acétone, molécule légère, n'a permis de reproduire, en allant jusqu'à $J = 40$, que la moitié de la bande $\nu = 1740\ cm^{-1}$; une étude en cours de publication ([72]) montre de même que, dans le cas du camphre, l'ensemble des faits essentiels de la même bande nécessite, pour être reproduit, d'aller jusqu'à $J = 300$. En plus du travail immense de diagonalisation des matrices, même factorisées en sous-matrices $E^{\pm}$ et $O^{\pm}$, qui nécessite l'emploi d'une calculatrice, l'impression des transitions utiles est compliquée du fait que, alors que la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$ du rotateur symétrique se conserve rigoureusement malgré l'asymétrie, la règle $\Delta K = 0, \pm 1$ n'est plus qu'approximative, des transitions de type $\Delta K = \pm 2, \pm 3$ etc., pouvant acquérir une certaine intensité.

Une certaine simplification du calcul est certes possible : d'abord, pour les niveaux d'énergie, un travail de King, Hainer et Cross ([73,74]) a montré que, pour des valeurs élevées de J, la quantité $\frac{E(J,I)}{J(J+1)}$ est fonction de $\frac{K}{J(J+1)}$, fonction tabulée pour diverses valeurs du paramètre d'asymétrie k par inversion d'intégrales elliptiques ; l'utilisation de l'énergie asymptotique ainsi définie permet de reproduire avec un très bon accord ([72]) les niveaux réels. D'autre part, des méthodes graphiques mises au point par Prat ([71]) permettent d'interpoler les intensités correspondant à des transitions $\Delta\tau$ diverses à partir des valeurs à J faible qu'on peut extraire, par exemple, des tables d'Erlandsson ([75,76]). C'est par ce moyen que Prat a pu rendre compte avec succès de la forme de la moitié du contour d'absorption infrarouge correspondant à ν_{CO}, qui est par bonheur la partie où se trouvent tous les traits caractéristiques remarquables.

B. Méthode approchée.

Ce procédé, valable à strictement parler pour des rotateurs d'asymétrie faible ($k \neq -1$), évalue les niveaux d'énergie au moyen de formules approximatives basées sur le fait que l'effet de l'asymétrie peut être considéré comme une perturbation de l'hamiltonien de rotation dont la matrice de représentation, par exemple à partir des fonctions du rotateur symétrique ou des fonctions de Wang, est connue; et, par conséquent, la modification des niveaux s'évalue, à un ordre arbitrairement élevé, par la méthode classique de traitement des perturbations. On peut extraire de telles formules approximatives des travaux de Gora par exemple ([78]).

Dans le même ordre d'idées, on pourrait construire des relations approchées donnant l'intensité des transitions ; Lide ([79]) notamment a longuement étudié ce problème. Le calcul montre, cependant, qu'on peut très valablement employer les intensités correspondant au rotateur symétrique limite voisin, ce qui revient à négliger les transitions de type $\Delta K = \pm 2$, etc. Ce procédé a reçu très récemment un développement important de la part de divers auteurs, notamment Parkin ([80]) et Hollas ([68]), qui ont collaboré à la mise au point d'un programme de calcul automatique des contours

de bandes basé sur ces diverses idées. L'accord observé entre les contours calculés et expérimentaux, aussi bien dans le domaine des bandes vibrationnelles que dans celui, plus complexe, des bandes vibroniques, constitue une vérification excellente. Une des qualités de ce travail est d'ailleurs qu'il permet d'inclure l'effet de la distorsion centrifuge de la molécule, seule capable de rendre compte de la partie $\Delta J = 0$ de la bande de type A, réduite sinon à une raie unique.

Il semble donc que le problème du calcul du contour d'une bande vibrationnelle ne pose plus actuellement de grave question, si l'on dispose de calculatrices électroniques. Il est cependant interessant de pouvoir s'affranchir dans certains cas de tout le formalisme des programmes de calcul lorsqu'on désire une estimation rapide d'un contour, pour une étude comparative par exemple ; d'où la nécessité de disposer d'une formulation analytique suffisamment proche de la réalité.

C. Méthode analytique.

Nous suivrons partiellement un procédé inauguré il y a plusieurs dizaines d'années par Gerhard et Dennison ([81]) pour calculer les contours de bandes d'absorption infrarouge de molécules rotateurs symétriques ; l'idée directrice consiste à remplacer par des intégrales les sommes des intensités des diverses raies qui s'accumulent au voisinage d'une fréquence déterminée ; l'évaluation de ces intégrales est facilitée par le fait qu'on opère à des valeurs élevées de J, ce qui permet l'emploi de procédés asymptotiques. Badger et Zumwalt ont tenté, quelques années plus tard ([82]), de modifier cette méthode pour l'étendre à des rotateurs asymétriques, mais les formules qu'ils utilisent, notamment pour les niveaux d'énergie, ne se prêtent guère à une formulation mathématique commode. Aussi avons-nous préféré suivre un mode opératoire analogue à celui de Hollas et Parkin : le succès expérimental rencontré justifie pleinement cette approximation ; les niveaux d'énergie sont évalués par des méthodes de perturbation analogues à celles de Gora et Lide ([78, 79, 83]), tandis que les intensités sont, compte tenu d'une très légère modification, celles qui correspondent au rotateur symétrique limite voisin.

Dans le cas d'un rotateur faiblement asymétrique, il est commode d'introduire un paramètre d'asymétrie ε qui tend vers zéro dans les deux cas symétriques limites $k = \pm 1$; dans le cas présent (rotateurs presque prolats) nous poserons $\varepsilon = \frac{1}{2} \times \frac{1+k}{3-k} = \frac{1}{2} \frac{b-c}{2a-b-c}$

Un développement au premier ordre des fonctions asymétriques, par une méthode de perturbation classique, donne alors :

$$A(J,K,\gamma) = \left[1 - \frac{\alpha^2+\beta^2}{2}\right] S(J,K,\gamma) + \alpha\, S(J,K+2,\gamma) + \beta\, S(J,K-2,\gamma)$$

où

$$\alpha = -\frac{\varepsilon}{4(K-1)} \sqrt{(J-K+1)(J-K+2)(J+K-1)(J+K)}$$

$$\beta = \frac{\varepsilon}{4(K+1)} \sqrt{(J-K-1)(J-K)(J+K+1)(J+K+2)}$$

et les forces composantes de transition forment, au second ordre près, le tableau de la page suivante. On remarque que, comme Lide ([79]) l'avait déjà noté sous une forme moins explicite, celles qui mettent en jeu la dimension z, c'est-à-dire l'axe A, restent inchangées à l'ordre 2 ; pour les autres, le terme correctif est voisin de $\pm 3\frac{\varepsilon}{2}$, ce qui revient à multiplier toutes les intensités correspondantes par un facteur très voisin de 1 (pour le camphre, $k = -0{,}67$, $\varepsilon = 0{,}044$) . La faiblesse de cette correction justifie donc l'approximation adoptée.

Force composante \ J'	J + 1	J	J - 1
$^{+}(A_z)^{+}_{J,K;J',K}$	$\frac{(J+K+1)(J-K+1)}{J+1}$	0	$\frac{J^2-K^2}{J}$
$^{+}(A_y)^{+}_{J,K;J',K\pm1}$	0	$\frac{(J\mp K)(J\pm K+1)(2J+1)}{4J(J+1)}\left\{1-\frac{\varepsilon}{2}\left[3+\frac{J(J+1)}{K(K\pm1)}\right]\right\}$	0
$^{+}(A_x)^{+}_{J,K;J',K\pm1}$	$\frac{(J\pm K+1)(J\pm K+2)}{4(J+1)}\left\{1+\frac{\varepsilon}{2}\left[3-\frac{(J+1)(J\pm2K+2)}{K(K\pm1)}\right]\right\}$	0	$\frac{(J\mp K)(J\mp K-1)}{4J}\left\{1+\frac{\varepsilon}{2}\left[3+\frac{J(\pm2K-J+1)}{K(K\pm1)}\right]\right\}$
$^{+}(A_z)^{-}_{J,K;J',K}$	0	$\frac{K^2(2J+1)}{J(J+1)}$	0
$^{+}(A_y)^{-}_{J,K;J',K\pm1}$	$\frac{(J\pm K+1)(J\mp K+2)}{4J(J+1)}\left\{1-\frac{\varepsilon}{2}\left[3-\frac{(J+1)(J\pm2K+2)}{K(K\pm1)}\right]\right\}$	0	$\frac{(J\mp K)(J\mp K-1)}{4J}\left\{1-\frac{\varepsilon}{2}\left[3+\frac{J(\pm2K-J+1)}{K(K\pm1)}\right]\right\}$
$^{+}(A_x)^{-}_{J,K;J',K\pm1}$	0	$\frac{(J\mp K)(J\pm K+1)(2J+1)}{4J(J+1)}\left\{1+\frac{\varepsilon}{2}\left[3+\frac{J(J+1)}{K(K\pm1)}\right]\right\}$	0
$^{-}(A_z)^{-}_{J,K;J',K}$	$\frac{(J+K+1)(J-K+1)}{J+1}$	0	$\frac{J^2-K^2}{J}$
$^{-}(A_y)^{-}_{J,K;J',K\pm1}$	0	$\frac{(J\mp K)(J\pm K+1)(2J+1)}{4J(J+1)}\left\{1-\frac{\varepsilon}{2}\left[3+\frac{J(J+1)}{K(K\pm1)}\right]\right\}$	0
$^{-}(A_x)^{-}_{J,K;J',K\pm1}$	$\frac{(J\pm K+1)(J\pm K+2)}{4(J+1)}\left\{1+\frac{\varepsilon}{2}\left[3-\frac{(J+1)(J\pm2K+2)}{K(K\pm1)}\right]\right\}$	0	$\frac{(J\mp K)(J\mp K-1)}{4J}\left\{1+\frac{\varepsilon}{2}\left[3+\frac{J(\pm2K-J+1)}{K(K\pm1)}\right]\right\}$

L'utilisation de ce tableau est conforme à celle des sous-matrices indiquées plus haut ; pour le calcul de l'énergie, de la fréquence et de l'intensité des transitions, on fait, pour J et K assez grands, les approximations :

$$J \pm K + 1 \# J \pm K, \qquad J + 1 \# J, \qquad K \pm 1 \# K, \text{ etc.}$$

$$J \pm K + 2 \# J \pm K, \qquad 2J + 1 \# 2J$$

La suite du calcul reflétant fidèlement la technique adoptée par Gerhard et Dennison, modifiant simplement quelque peu les paramètres moléculaires employés, il est inutile de la reproduire entièrement. Nous allons simplement mentionner pour exemple le calcul de la branche $\Delta J = +1, \Delta K = +1$ d'une bande de type B. L'énergie d'un niveau est :

$$W = \frac{b+c}{2} J^2 + \frac{2a-b-c}{2} K^2 + \frac{2a-b-c}{2} \varepsilon^2 \left[-\frac{3}{2} K^2 + J^2\right]$$

$$= \sigma k T \left[J^2 + \beta K^2\right]$$

en posant : $\sigma k T = \frac{b+c}{2} + \frac{2a-b-c}{2} \varepsilon^2$, $\sigma \beta k T = \frac{2a-b-c}{2} - \frac{3}{4}(2a-b-c)\varepsilon^2$, $\beta \# \frac{2a-b-c}{b+c}$

Les transitions composant la branche considérée ont pour fréquence : $\nu = 2\sigma k T \left[J + \beta K\right]$

et pour force : $\dfrac{(J+K)^2}{4J}$

d'où une intensité : $I(J,K) = 2\,r\,L\,\dfrac{(J+K)^2}{4J}\,e^{-\sigma(J^2+\beta K^2)}$

où L est l'intensité totale intégrée, r une constante de normalisation,

$$r = \sigma\sqrt{\frac{\sigma(1+\beta)}{\pi}}$$

On remarque que : $\nu = 2\sigma kT\,J + 2\sigma kT\,\beta K = \alpha J + \alpha\beta K$

il y a, pour J donné, espacement uniforme $\alpha\beta$ des raies ; à une fréquence ν donnée contribueront les raies telles que $\nu \simeq \alpha J + \alpha\beta K$, ou $J = \frac{\nu}{\alpha} - \beta K$, c'est-à-dire, vu la condition $J \gg K$, $K \leqslant \frac{\nu}{\alpha(1+\beta)}$; l'entier le plus voisin de ce nombre est compris entre $\frac{\nu}{\alpha} - \beta K - \frac{1}{2}$ et $\frac{\nu}{\alpha} - \beta K + \frac{1}{2}$; on aura donc un ensemble de raies dépendant de K, réparties dans l'intervalle $\left[\nu - \frac{\alpha}{2}\,,\ \nu + \frac{\alpha}{2}\right]$ et, vu la petitesse de α , on prendra pour intensité moyenne en ν la somme des intensités de ces raies divisée par α :

$$I(\nu) = \frac{2\,r\,L}{\alpha} \sum_{K=0}^{\frac{\nu}{\alpha(1+\beta)}} \frac{\left(\frac{\nu}{\alpha} + K - \beta K\right)^2}{4\left(\frac{\nu}{\alpha} - \beta K\right)}\, e^{-\sigma\left[\left(\frac{\nu}{\alpha} - \beta K\right)^2 + \beta K^2\right]}$$

qu'on évalue par passage à une intégrale :

$$I(\nu) = \frac{r\,L}{2\alpha}\, e^{-\frac{\sigma\nu^2}{\alpha^2(1+\beta)}}\ I_1$$

avec : $I_1 = \displaystyle\int_{-\frac{\nu}{\alpha(1+\beta)}}^{0} \frac{\left[2\frac{\nu}{\alpha(1+\beta)} + (1-\beta)u\right]^2}{\frac{\nu}{\alpha(1+\beta)} - \beta u}\, e^{-\sigma\beta(1+\beta)u^2}\, du = \frac{\nu^2}{\alpha^2(1+\beta)^2} \int_{-1}^{0} \frac{\left[2+(1-\beta)x\right]^2}{1-\beta x}\, e^{-\frac{\sigma\beta\nu^2x^2}{\alpha^2(1+\beta)}}\, dx$

dont l'évaluation approximative donne :

$$I(\nu) = \frac{L}{2\alpha}\,\sigma\sqrt{\frac{\sigma(1+\beta)}{\pi}}\, e^{-\frac{\sigma\nu^2}{\alpha^2(1+\beta)}} \left\{ \frac{(\beta-1)^2}{\sigma\beta^2(1+\beta)} + \frac{\nu\sqrt{1+\beta}\sqrt{\pi}}{2\alpha\sqrt{\sigma\beta}(1+\beta)^2} \left[4 - \frac{\alpha^2(1+\beta)(\beta-1)^2}{2\sigma\beta\nu^2}\right] \left[1 - \sqrt{1 - e^{-\frac{\alpha^2\beta(1+\beta)}{\pi\sigma\nu^2}}}\right] e^{\frac{\alpha^2\beta(1+\beta)}{4\sigma\nu^2}} \right\}$$

compte tenu de la valeur de r et de l'expression :

$$\int_0^X e^{-\alpha x^2}\, dx \ \# \ \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\ \sqrt{1 - e^{-\frac{4\alpha X^2}{\pi}}}$$

qui constitue une bonne approximation.

Nous avons rassemblé les contours analytiques évalués par cette méthode dans le tableau général suivant :

Type	Branche	Contour naturel
A	$\Delta J = +1$	$f(\nu) = \frac{L}{\alpha\beta}\sqrt{\frac{\sigma(1+\beta)}{\pi}}\, e^{-\frac{\sigma\nu^2}{\alpha^2}}\left[\frac{2\sigma\beta\frac{\nu^2}{\alpha^2}-1}{2\frac{\nu}{\alpha}\sqrt{\sigma\beta}}\sqrt{\pi}\sqrt{1-e^{-\frac{4\sigma\beta\nu^2}{\pi\alpha^2}}} + e^{-\frac{\sigma\beta\nu^2}{\alpha^2}}\right]$
	$\Delta J = 0$	$I(o) = L\,\frac{\mathrm{Log}\left(\sqrt{\beta}+\sqrt{1+\beta}\right)-\sqrt{\frac{\beta}{1+\beta}}}{\beta\sqrt{\frac{\beta}{1+\beta}}}$
B	$\Delta J = +1$	$f(\nu) = \frac{L}{2\alpha}\sigma\sqrt{\frac{\sigma(4\beta)}{\pi}}\left(1+3\frac{\varepsilon}{2}\right)e^{-\frac{\sigma\nu^2}{\alpha^2(1+\beta)}}\left\{\frac{(\beta-1)^2}{\sigma\beta^2(1+\beta)}+\frac{\nu\sqrt{1+\beta}\sqrt{\pi}}{2\alpha\sqrt{\sigma\beta}(1+\beta)^2}\left[4-\frac{\alpha^2(1+\beta)(\beta-1)^2}{2\sigma\beta\nu^2}\right]\left[1-\sqrt{1-e^{-\frac{\alpha^2\beta(1+\beta)}{\pi\sigma\nu^2}}}\right]e^{\frac{\alpha^2\beta(1+\beta)}{4\sigma\nu^2}}\right\}$
	$\Delta J = 0$	$f(\nu) = \frac{L}{2\alpha\beta}\sqrt{\frac{\sigma(1+\beta)}{\pi}}\left(1+3\frac{\varepsilon}{2}\right)\frac{\sigma\nu^2+\alpha^2\beta^2}{2\sigma\nu^2+\alpha^2\beta^2}\, e^{-\frac{\sigma(1+\beta)}{\alpha^2\beta^2}\nu^2}$
	$\Delta J = -1$	$f(\nu) = \frac{L}{2\alpha}\sigma\sqrt{\frac{\sigma(1+\beta)}{\pi}}\left(1+3\frac{\varepsilon}{2}\right)\left\{\frac{(\beta-1)^2}{2\sigma\beta^2(1+\beta)}e^{-\frac{\sigma(1+\beta)\nu^2}{\alpha^2(\beta-1)^2}}+\frac{2\sqrt{\pi}(\beta-1)\nu}{\alpha\sqrt{\sigma\beta}(1+\beta)^{3/2}}e^{-\frac{\sigma\nu^2}{\alpha^2(1+\beta)}+\frac{2\beta}{1+\beta}+\frac{\alpha^2\beta(\beta-1)^2}{4\sigma(1+\beta)\nu^2}}\left[1-\sqrt{1-e^{-\frac{4\sigma\beta\nu^2}{\pi\alpha^2(1+\beta)}}}\left[\frac{2}{\beta-1}+\frac{\alpha^2(\beta-1)^2}{2\sigma\nu^2}\right]\right]\right\}$
C	toutes branches	Se déduit du type B en remplaçant $1+3\frac{\varepsilon}{2}$ par $1-3\frac{\varepsilon}{2}$.

Ces relations, établies indépendamment de toute intervention de l'appareil de mesure, d'où le nom de contour naturel, appellent quelque commentaire. D'abord, elles sont valables pour des écarts ν en fréquence positifs par rapport à la raie centrale ; pour ν négatif, il faudrait en toute rigueur introduire une certaine diminution de l'intensité, par un facteur $e^{-\frac{\nu}{kT}}$ environ que nous avons pris égal à 1 ; les courbes que nous présenterons plus loin en tiendront compte car il explique partiellement l'aspect dissymétrique des bandes. Les branches $\Delta J = -1$ n'existent pas, tout au moins pour les valeurs positives de ν, si $0 \ll \beta \ll 1$.

Enfin, la branche $\Delta J = 0$ des bandes de type A se réduit à une raie unique $\nu = 0$ très intense ; on sait qu'en réalité ([77, 82]) les branches centrales possèdent une certaine épaisseur due à l'élongation de la molécule et à la différence entre les constantes de rotation entre les états fondamental et excité ; elle est bien plus grande que ce qu'on pourrait attendre pour une molécule rigide sans interaction entre rotation et vibration. Dans l'état actuel des choses, cette largeur est cependant inférieure à la bande passante du spectroscope et nous la négligerons car son introduction ne modifie guère l'aspect du contour spectroscopique final après traversée de l'appareil de mesure, contour qui seul est notre objet.

Nous avons, pour des raisons qui apparaîtront plus loin, choisi d'appliquer cette méthode à la molécule de camphre pour laquelle on trouve, compte tenu des dimensions moléculaires indiquées au chapitre VI :

$a = 0{,}0569\ \mathrm{cm}^{-1}$ d'où $\varepsilon = 0{,}0443$ $\alpha = 0{,}08255\ \mathrm{cm}^{-1}$

$b = 0{,}0426$ $k = -0{,}67$ $\beta = 0{,}379$

$c = 0{,}0399$ et $\sigma = 1{,}98.10^{-4}$ pour $T = 300°\ K.$

Le moment de transition est dirigé suivant la direction C - O (vibration d'élongation du carbonyle), ce qui donne :

$\mu_a^2 = 0{,}919$ $\mu_b^2 = 0{,}070$ $\mu_c^2 = 0{,}011$

suivant les notations précédemment adoptées ; on voit que la bande vibrationnelle appartient pour la plusgrande part au type A.

Les figures 17, 18 montrent les courbes de types A, B obtenues ainsi pour la température ambiante (le type C se déduisant ici du type B par une simple affinité de rapport $\frac{1-3\xi_z}{1+3\xi_z}$), tandis que la figure 19 rassemble ces résultats, munis de coefficients appropriés, pour illustrer le contour naturel total calculé. En l'absence de tout renseignement concernant la distorsion de la molécule, la branche $\Delta J = 0$ du type A a été représentée par une simple raie centrale.

La figure 20 compare le contour spectroscopique déduit du précédent en tenant compte d'une fente spectrale large de 5 cm^{-1} (spectrographe Perkin-Elmer 221 dans une résolution moyenne) au contour observé déduit des courbes expérimentales par extrapolation à pression nulle, pour compenser l'effet d'élargissement de pression de gaz, très sensible dans les spectres vibrationnels.

On peut noter le bon accord des courbes, ce qui, d'une part, vient confirmer la validité du calcul et, d'autre part, démontre l'absence de tout élargissement anormal de la bande vibrationnelle étudiée.

III. CONTOURS DE BANDES VIBRONIQUES

A. Forme des bandes et géométrie de l'état excité.

La modification des dimensions moléculaires dans l'état excité constitue un phénomène remarquable qui vient altérer complètement l'organisation des raies de rotation, non point en changeant leur intensité, mais en perturbant leur fréquence. Nous avions déjà noté au chapitre II que le dédoublement par inversion des niveaux vibrationnels ν_6 (b_2) laisse prévoir une structure pyramidale de la molécule de formaldéhyde dans l'état excité. En outre, et c'est sans doute le facteur prépondérant, il y a étirement de la liaison C - O qui, comme nous l'avons mentionné au chapitre IV, passe de 1,21 Å à 1,32 Å . En conséquence, les paramètres rotationnels des états électroniques fondamental et excité vont maintenant différer légèrement ; compte tenu des notations adoptées ci-dessus, l'énergie de rotation prend la forme :

$$W' = \sigma k T \left[J^2 + \beta K^2 \right] \qquad \text{dans l'état électronique fondamental}$$

$$W'' = (\sigma + \Delta\sigma) k T \left[J^2 + (\beta + \Delta\beta) K^2 \right] \qquad \text{dans l'état électronique excité.}$$

Considérons, par exemple, le cas d'une transition $\Delta J = 0, \Delta K = 0$; en l'absence de toute distorsion moléculaire, la fréquence correspondante est $\nu = 0$, comptée par rapport à la raie centrale : la branche correspondante est réduite à une raie unique très intense, comme nous l'avons déjà remarqué au paragraphe précédent. Si l'on tient compte de l'altération des dimensions moléculaires, on obtient maintenant : $\nu = \left[\Delta\sigma J^2 + \Delta(\sigma\beta) K^2 \right] k T$

l'effet de perturbation est d'autant plus sensible qu'il est fonction quadratique de J et K. Ce phénomène est très général : pour tous les autres types de transition, la fréquence n'est plus comme précédemment linéaire en J et K, mais du second degré par rapport à ces deux variables ; si $\Delta\sigma$ et $\Delta(\sigma\beta)$ ne sont pas extrêmement faibles, les termes du second degré prennent rapidement le pas sur les autres. Il en résulte une augmentation considérable des fréquences de transition, d'où un élargissement des bandes qui, au lieu d'être concentrées sur quelques dizaines de cm^{-1}, s'étendent maintenant sur plusieurs centainres, en général à des fréquences supérieures à la fréquence origine.

Figure 17

BANDE DE TYPE A - CONTOUR NATUREL A 27° C (CAMPHRE)

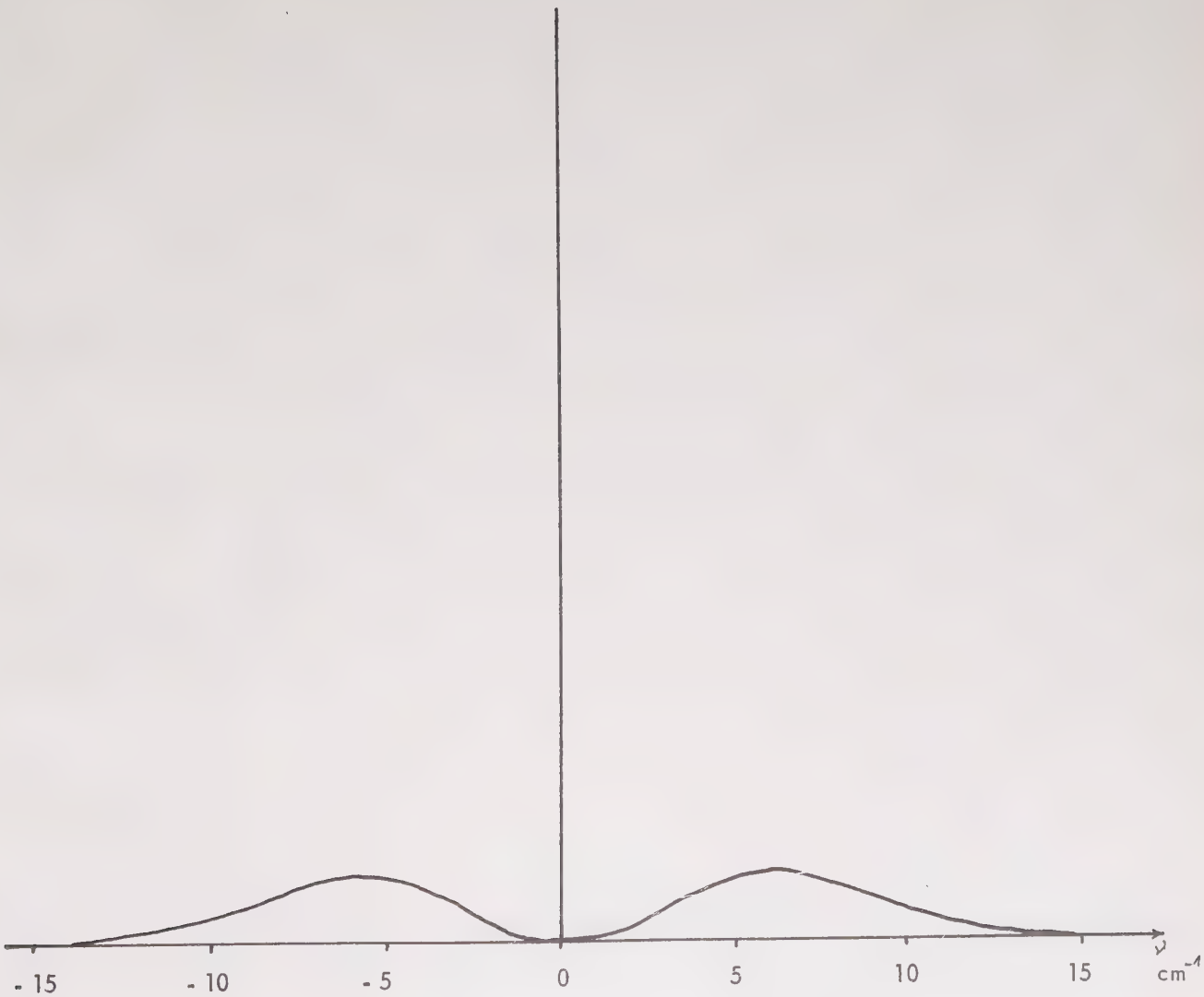


Figure 18

BANDE DE TYPE B - CONTOUR NATUREL A 27° C (CAMPHRE)

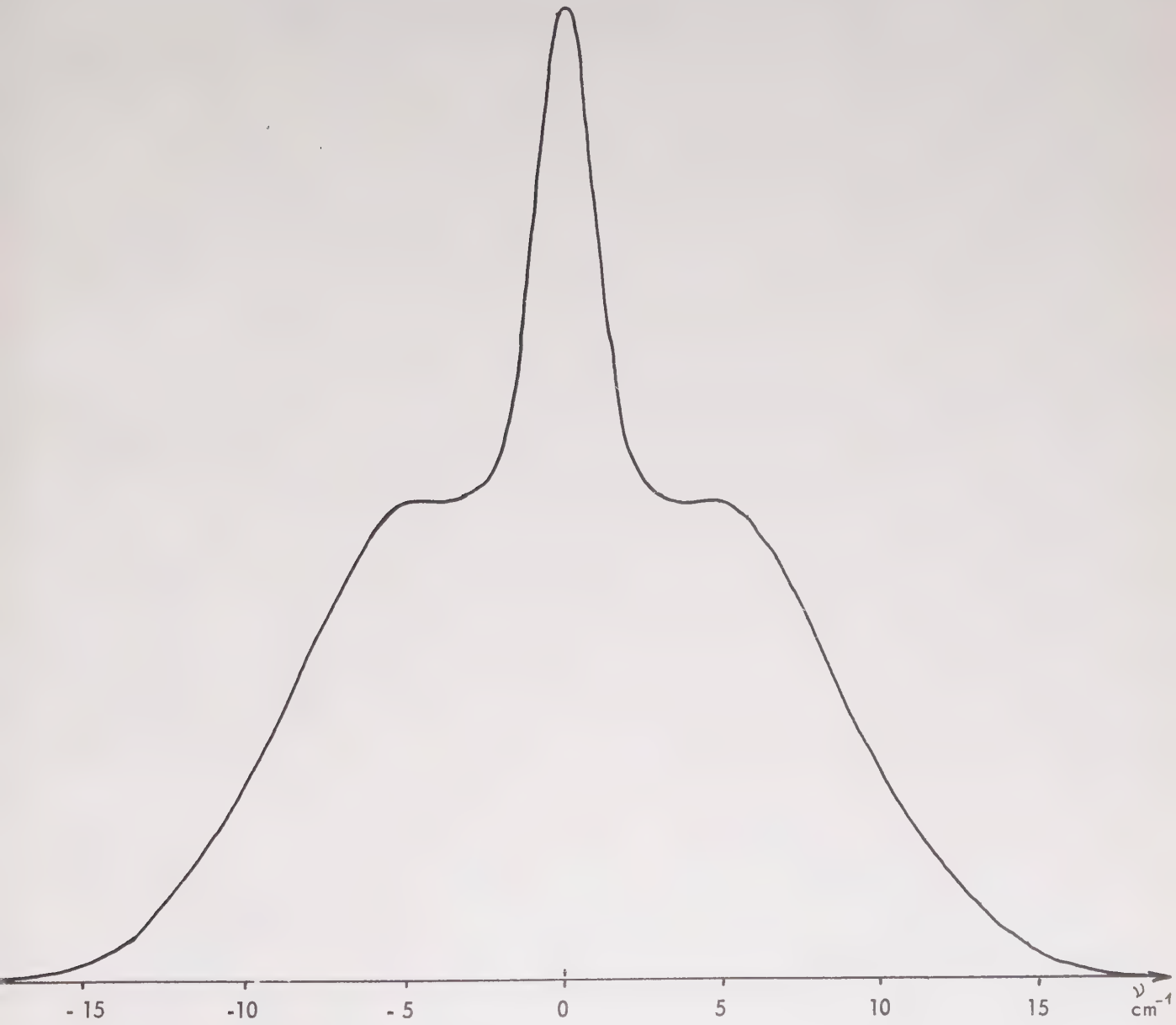


Figure 19

CONTOUR NATUREL TOTAL CALCULE (CAMPHRE, 27° C)

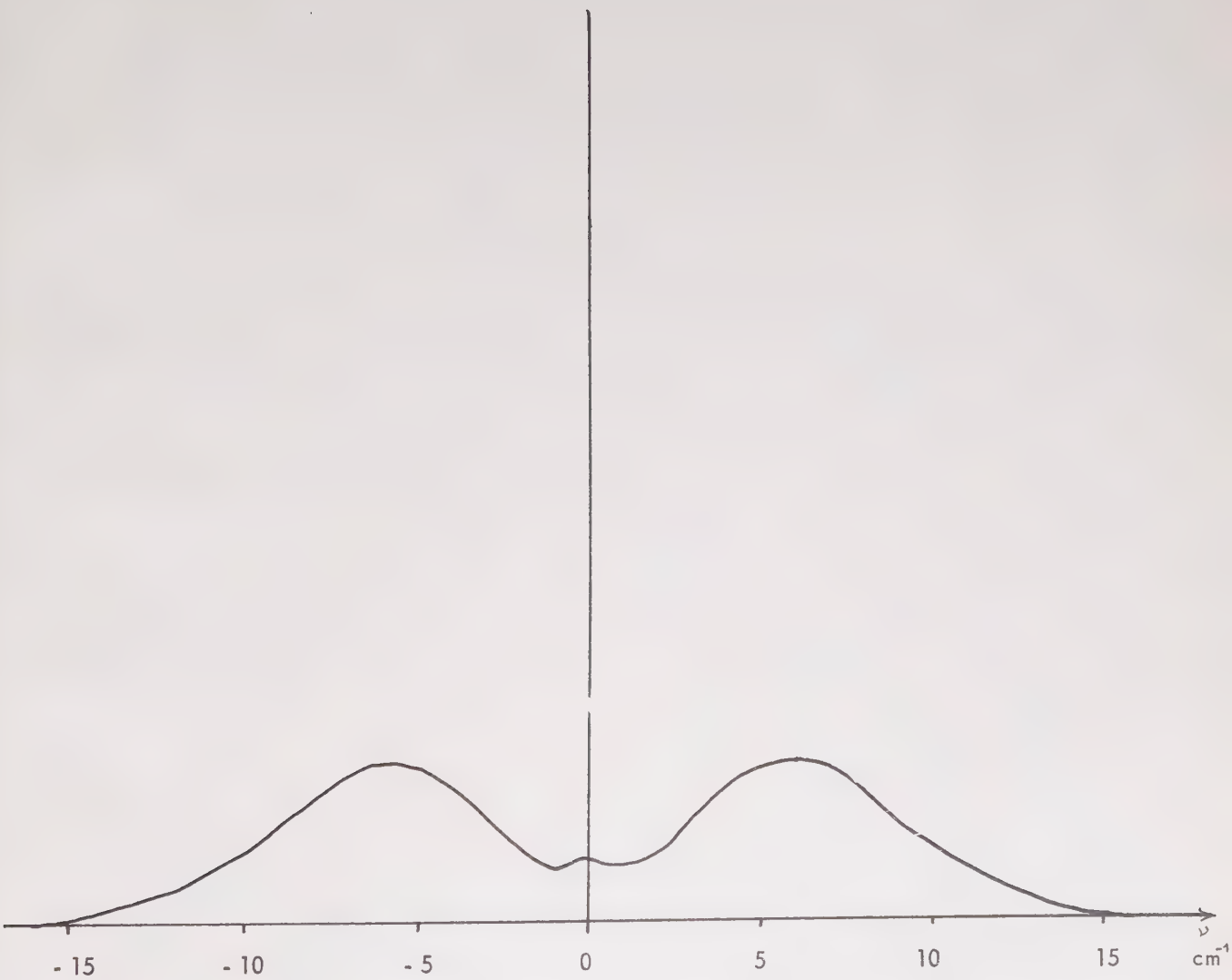
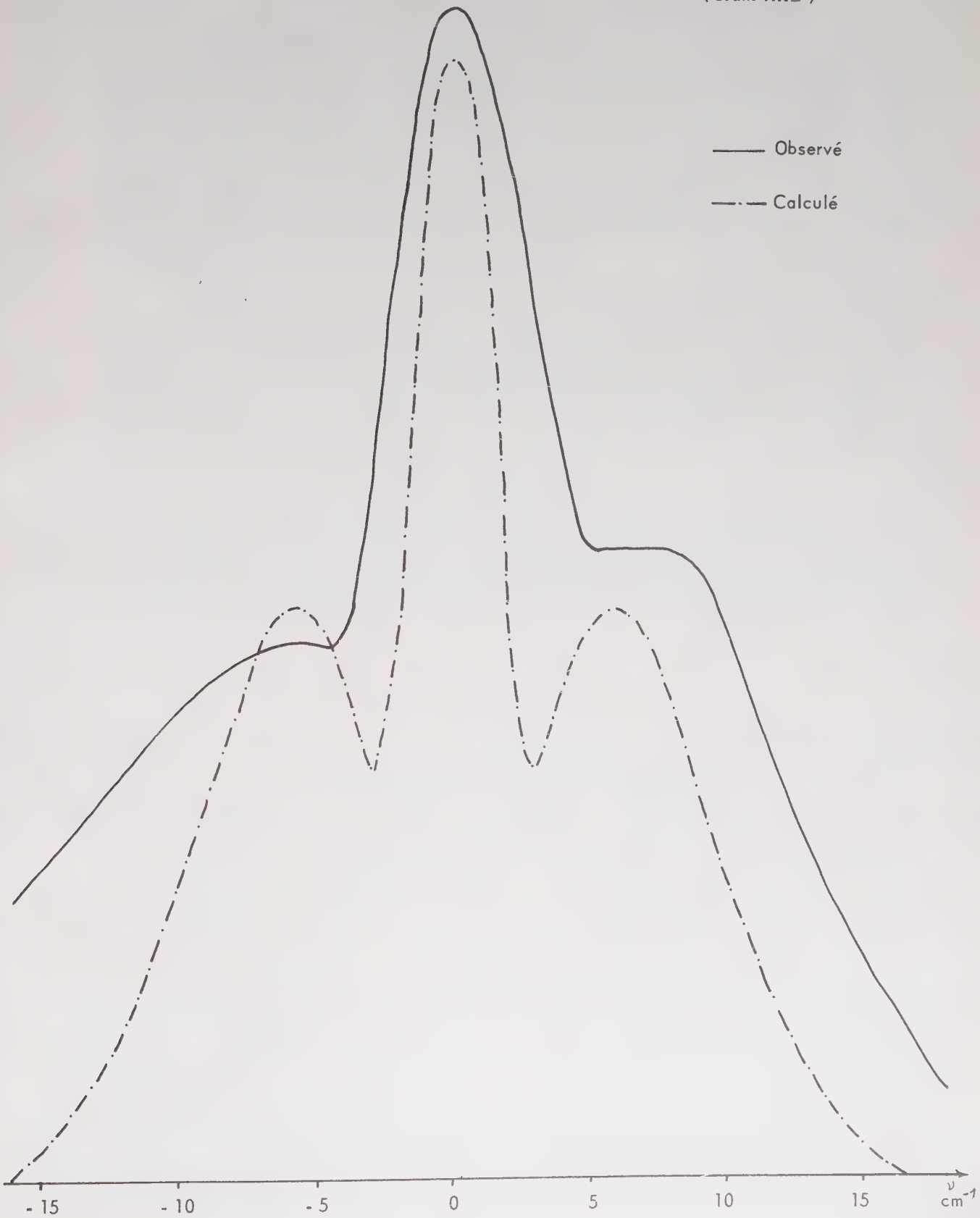


Figure 20

CONTOURS SPECTROSCOPIQUES TOTAUX, OBSERVÉ et CALCULÉ (CAMPHRE)

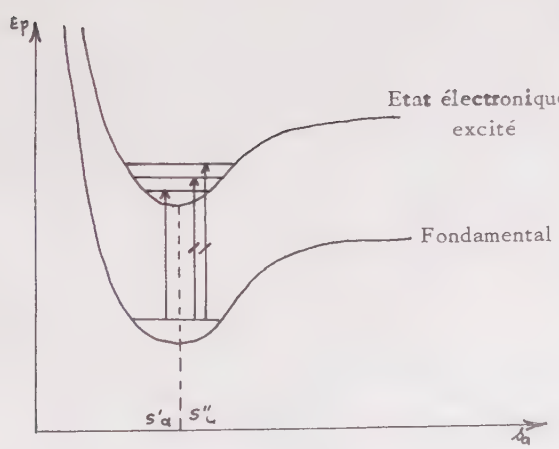


L'étude de ce phénomène et le calcul analytique des contours correspondants sont d'un intérêt si grand qu'il nous ont paru dignes de constituer une publication séparée ([72]) et nous allons simplement, pour l'intelligence de ce qui va suivre, en résumer les grandes lignes, Sous forte dispersion, chaque type de bande persiste à posséder une forme général e qui lui est particulière, dont l'examen permet, par conséquent, une identification assez rapide ; nous rejoignons ainsi les conclusions formulées par Hollas après le calcul complet de divers contours effectué sur ordina - teur. Par contre, observées sous faible dispersion, toutes ces bandes prennent (dans le cas des cétones et compte tenu des variations de structure indiquées plus haut) une forme similaire, approximativement gaussienne, qu'illustre la figure 21. Nous proposons de lui donner le nom de « forme intrinsèque » de la bande vibronique correspondante, car c'est l'aspect que doit prendre celle-ci en l'absence de tout effet intramoléculaire perturbateur.

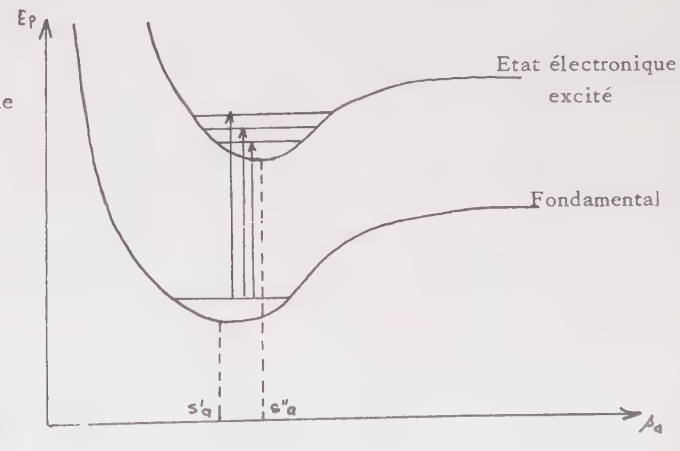
Notons que l'élargissement considérable des bandes vibroniques par rapport aux bandes vibrationnelles ne constitue pas le seul effet de la modification des dimensions moléculaires dans l'état excité ; cette dernière conditionne la présence de la progression qui forme la base de la structure fine observée : en l'absence d'allongement de la liaison C-O, seule serait permise la transition vibronique (K,O) ⟶ (L,O) (schéma I) et la progression vibrationnelle se réduirait à une bande fine unique. Par contre, lorsque la géométrie de l'état excité diffère de celle du fondamental. la fonction d'onde vibrationnelle initiale ϕ'_0 n'est plus orthonormale aux fonctions ϕ''_l de l'état excité, on peut la développer sur la base de ces dernières :

$$|\phi'_0\rangle = \sum_l |\phi''_l\rangle\langle\phi''_l|\phi'_0\rangle$$

Les probabilités de transition sont alors en première approximation proportionnelles aux facteurs de Franck-Condon $|\langle\phi''_l|\phi'_0\rangle|^2$, dont aucun n'est a priori nul ; la probabilité (donc l'intensité spectrale) la plus grande correspondra à la bande O - l pour laquelle la position moyenne des noyaux dans l'état excité, évaluée grâce au ket $|\phi''_l\rangle$, se rapproche le plus de celle de l'état fondamental. Ceci constitue la traduction mathématique du principe de Franck-Condon (schéma II).



SCHEMA I



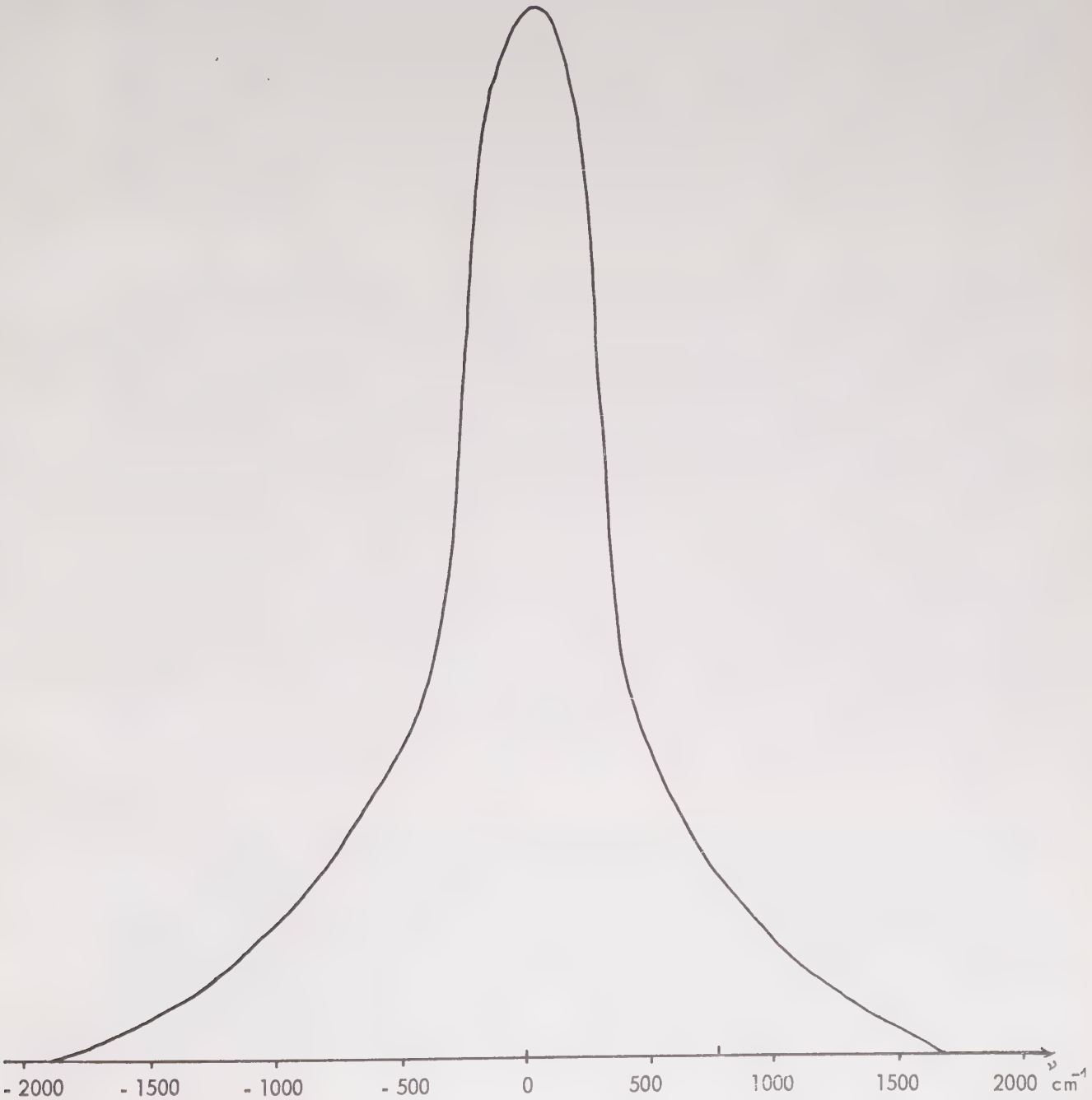
SCHEMA II

B. L'effet de température et la rotation gênée.

Il n'est pas tellement courant d'observer dans les spectres expérimentaux une aussi grande finesse des bandes vibroniques ; la plupart du temps, la structure fine est seulement partiellement ébauchée, pour deux raisons intimement liées. Lorsque le squelette moléculaire n'est pas parfaite-

Figure 21

BANDE VIBRONIQUE - CONTOUR INTRINSEQUE A 27° C



ment rigide, il peut exister simultanément plusieurs conformères d'énergies et de spectres différents ; le spectre observé est alors un mélange de ceux des diverses espèces moléculaires, suivant des proportions égales à leur concentration; il est fort sensible à la température, dont un abaissement convenable vient favoriser le spectre individuel de la molécule d'énergie la plus basse. Cependant, le mécanisme invoqué n'est en général pas aussi extrême : la plupart du temps, le squelette moléculaire se contente de « flotter » autour d'une position d'équilibre qu'il ne peut quitter vraiment sans vaincre des barrières de potentiel élevées, mais autour de laquelle la surface d'énergie potentielle est très « plate ». Il se crée alors tout une série de niveaux d'énergie assez serrés, qui donnent naissance à des transitions de fréquence faible et provoquent un élargissement des bandes vibroniques : chaque bande élargie doit être considérée comme formée par la juxtaposition de bandes individuelles décalées d'un ou plusieurs quanta des fréquences de déformation moléculaire. L'empêchement à la libre rotation d'un groupement quelconque, un CH_3 autour d'une liaison C-C par exemple, en est un cas particulier, et nous avons montré au chapitre II la manière dont les fréquences de rotation gênée viennent estomper la structure fine du spectre d'absorption ultraviolette de l'acétone. Il est alors facile de comprendre pourquoi un abaissement approprié de température, dépeuplant les niveaux supérieurs, fait disparaître les bandes « satellites » correspondantes et rend à la structure fine toute sa netteté (indépendamment de l'affinement concomitant des contours intrinsèques).

Nous avons choisi, pour illustrer ces phénomènes, l'exemple du camphre, dont le spectre de dichroïsme circulaire présente une structure fine bien moins résolue que celle de la molécule voisine, le norcamphre (figures 22 et 23). Appartenant à la série terpénique, tous deux possèdent un squelette bicyclique rigide, dont les constantes de rotation varient de manière identique entre les deux états électroniques mis en jeu ; d'ailleurs, les bandes vibroniques du norcamphre possèdent une forme individuelle très voisine de celle du contour intrinsèque dessiné figure 21. Par contre, le camphre porte trois groupements CH_3, l'un en tête de pont (C_{10}), les autres au sommet du pont (C_8 et C_9), susceptibles de subir un effet de rotation gênée. La figure 24 nous montre comment varie son spectre de dichroïsme en fonction de la température : loin de s'affiner purement et simplement sur place comme dans le cas du norcamphre, les bandes vibroniques subissent des déformations compliquées qui dénotent bien leur caractère composite.

Il est facile de comparer les effets respectifs des groupements méthyles substituants lorsqu'on les introduit successivement : le spectre de D.C. de l'α -fenchocamphorone (figure 25) est déjà presque identique par sa résolution à celui du camphre ; il semble donc que l'effet d'élargissement des bandes soit dû principalement à la rotation gênée du groupement gem-diméthyle substituant au sommet du pont. Nous rejoignons ainsi la conclusion formulée au chapitre II par comparaison des spectres d'absorption ultraviolette de l'acétone et de l'aldéhyde propionique ; mais le phénomène observé est d'une dimension bien moins importante dans le cas présent et seul l'emploi du dichroïsme circulaire, instrument de recherche plus simple et plus délié que l'absorption pure, a permis de le mettre en évidence (les spectres d'absorption, mal résolus ici, ne se prêtent pas à une telle comparaison).

D'ailleurs, si l'on poursuit la substitution en remplaçant le méthyle en position 10 par des groupements susceptibles d'interagir davantage avec le carbonyle, CH_2Br ou -COOH par exemple, l'effet d'élargissement par multiplication des niveaux se poursuit, à tel point que le spectre de D.C. de l'acide cétopinique, cas extrême, ne présente plus la moindre ébauche de structure fine (figures 26, 27). Par contre, il est indispensable de noter que, pour se traduire effectivement dans le spectre, tout phénomène de « flottement » ou de rotation gênée doit se produire suffisamment près du carbonyle pour provoquer l'apparition de niveaux de vibration affectant réellement ce chromophore : le spectre de D.C. de la β - fenchocamphorone (figure 28) est identique, par la résolution de sa structure, à celui du norcamphre.

Figure 22

DICHROÏSME CIRCULAIRE DU CAMPHRE (Solvant : Cyclohexane)

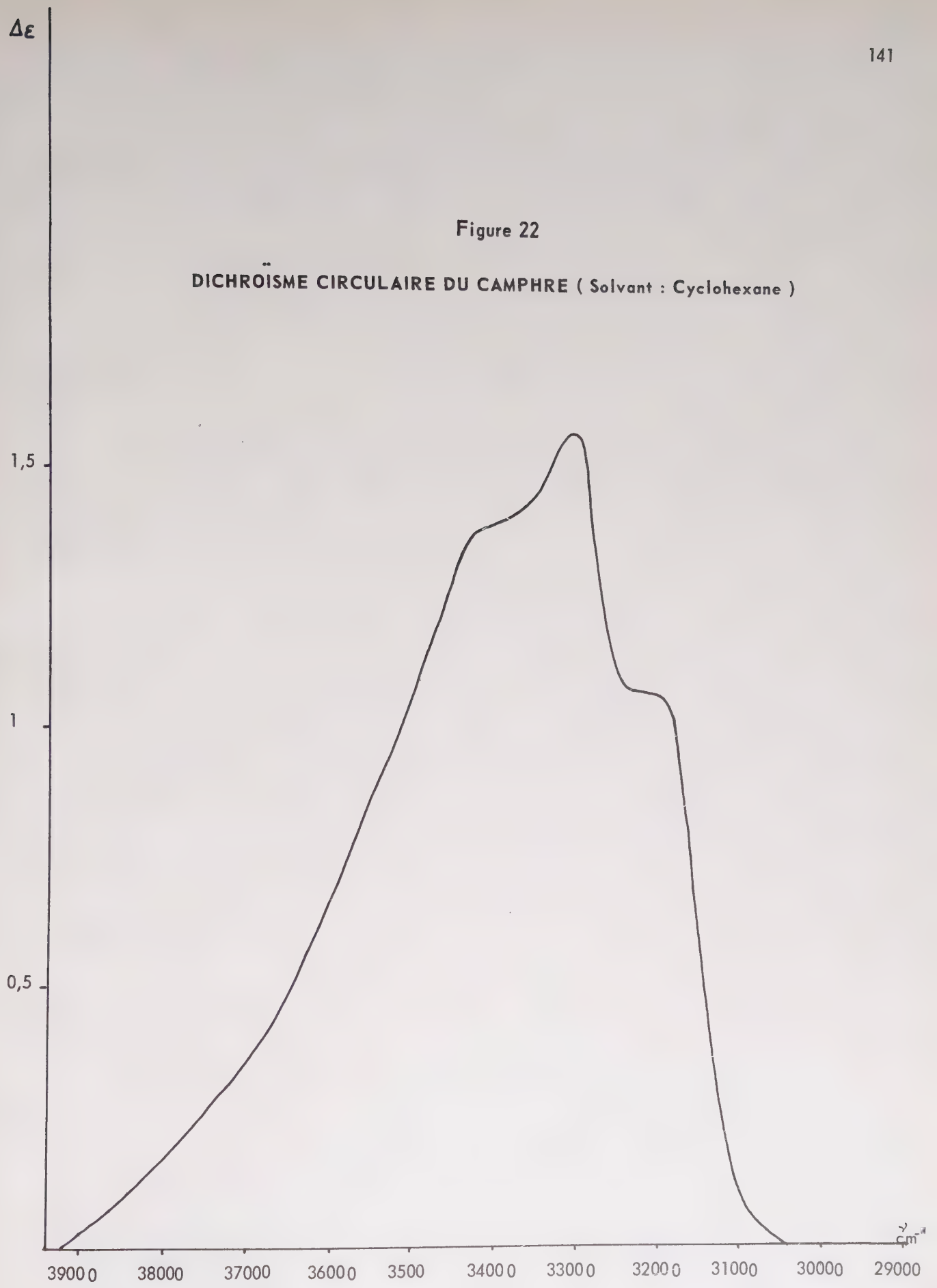


Figure 23

DICHROISME CIRCULAIRE DU NORCAMPHRE (Solvant : Cyclohexane)

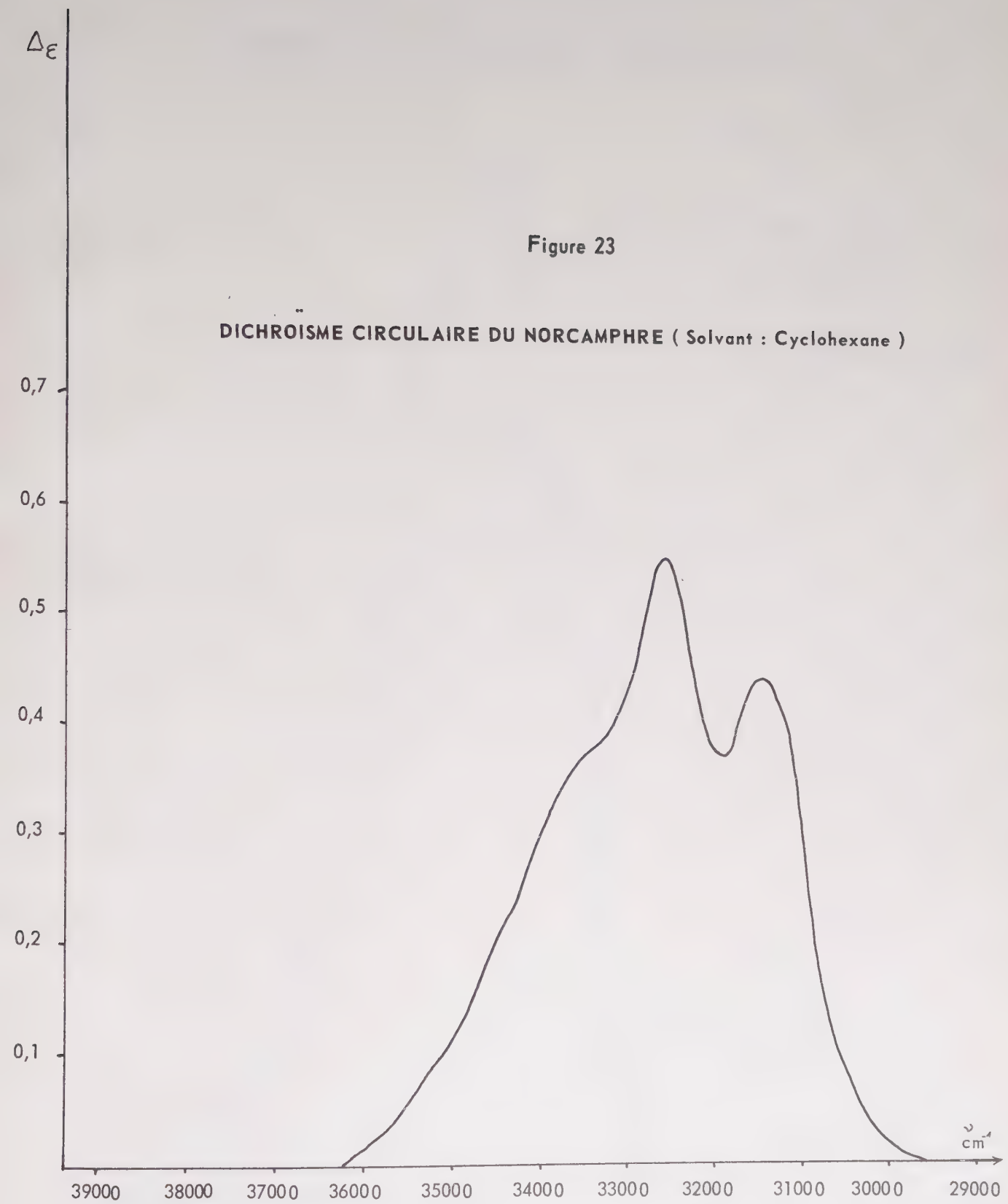


Figure 24

CAMPHRE - D.C. EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

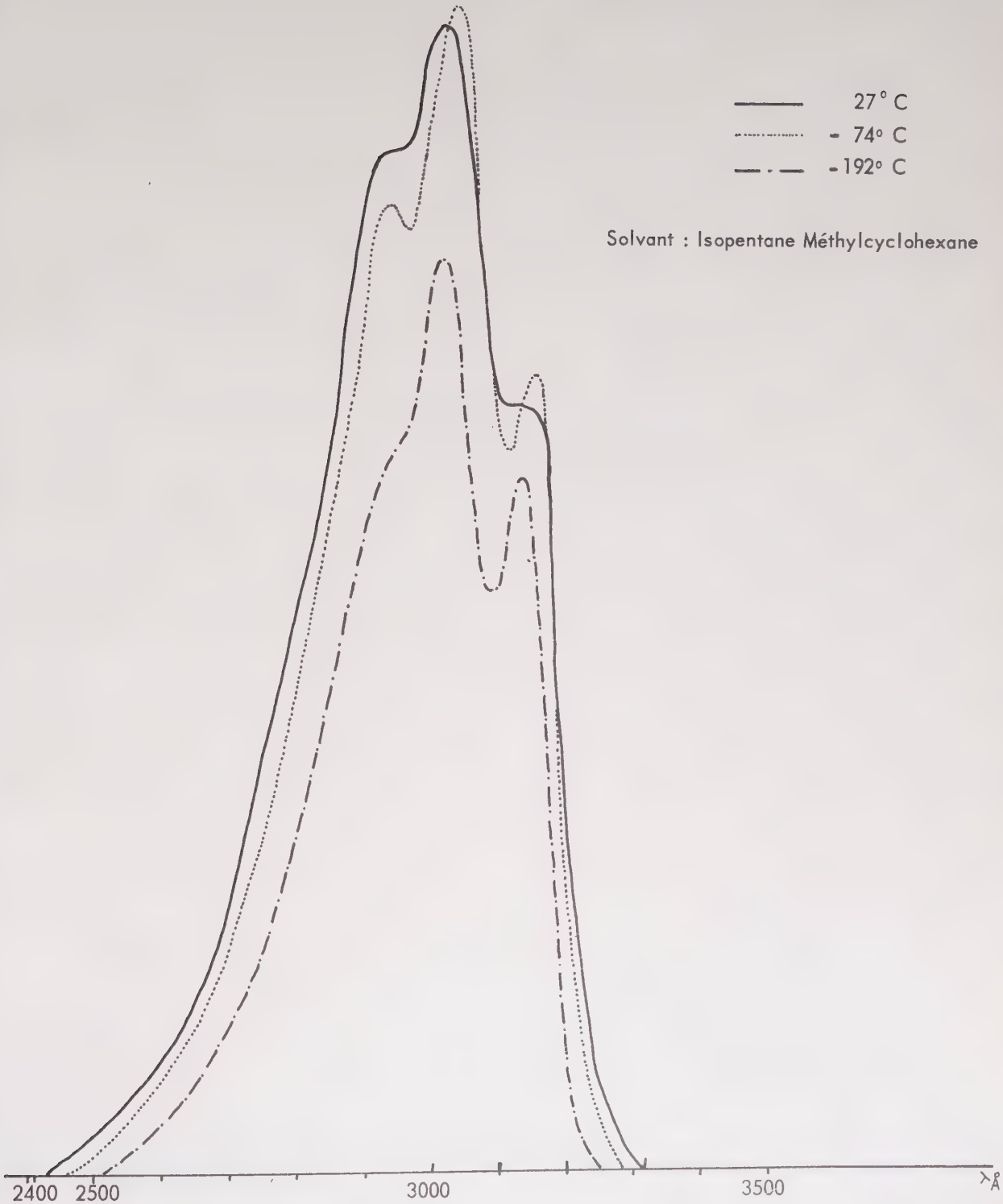


Figure 25

DICHROISME CIRCULAIRE DE L'α - FENCHOCAMPHRONE

(Solvant : Cyclohexane)

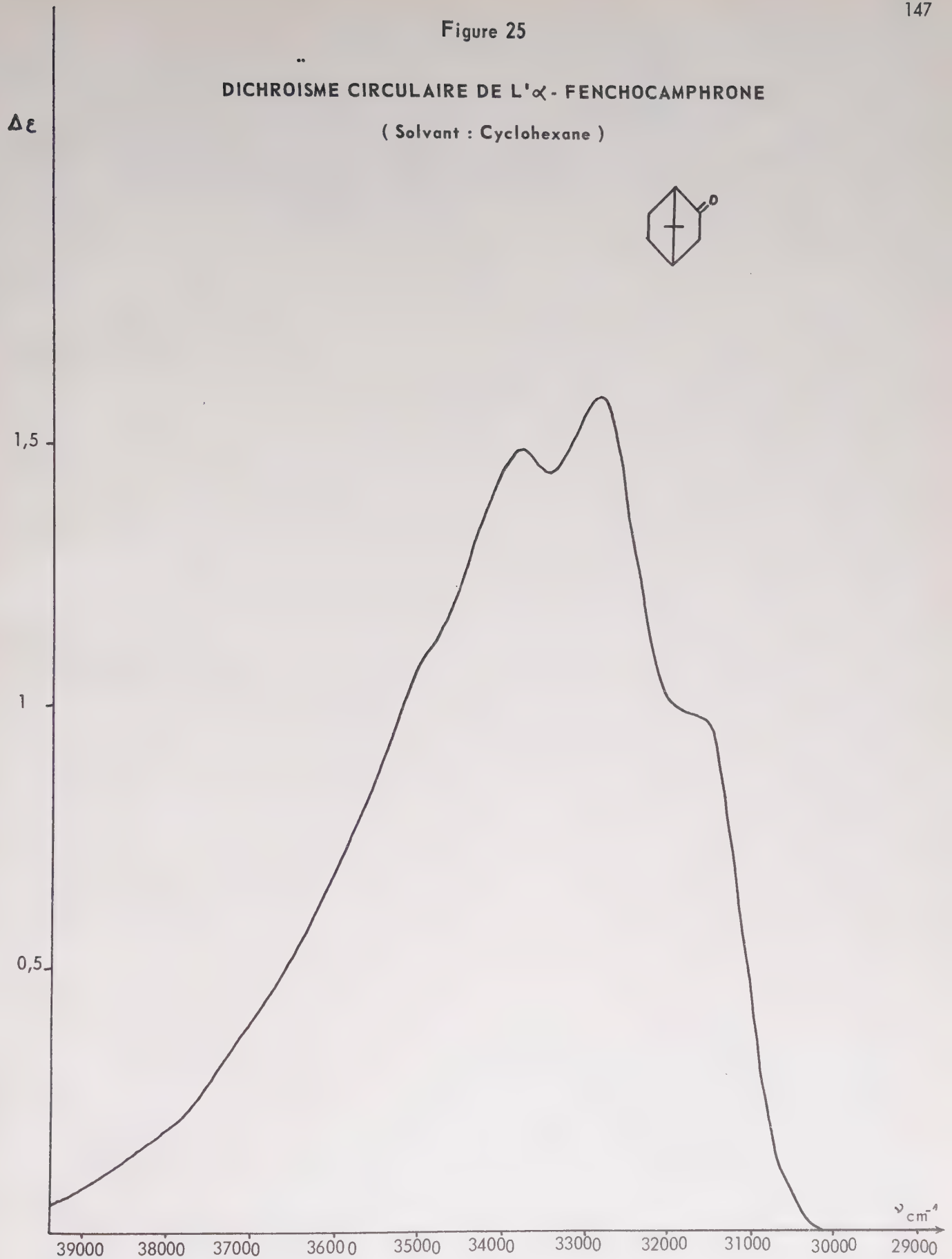
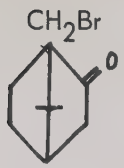


Figure 26



DICHROÏSME CIRCULAIRE DU BROMO-10-CAMPHRE

(Solvant : Cyclohexane)

$\Delta\varepsilon$

1,5

1

0,5

$\nu_{cm^{-1}}$

39000 38000 37000 36000 35000 34000 33000 32000 31000 30000 29000

Figure 27

DICHROISME CIRCULAIRE DE L'ACIDE CETO-PINIQUE

(Solvant : Cyclohexane)

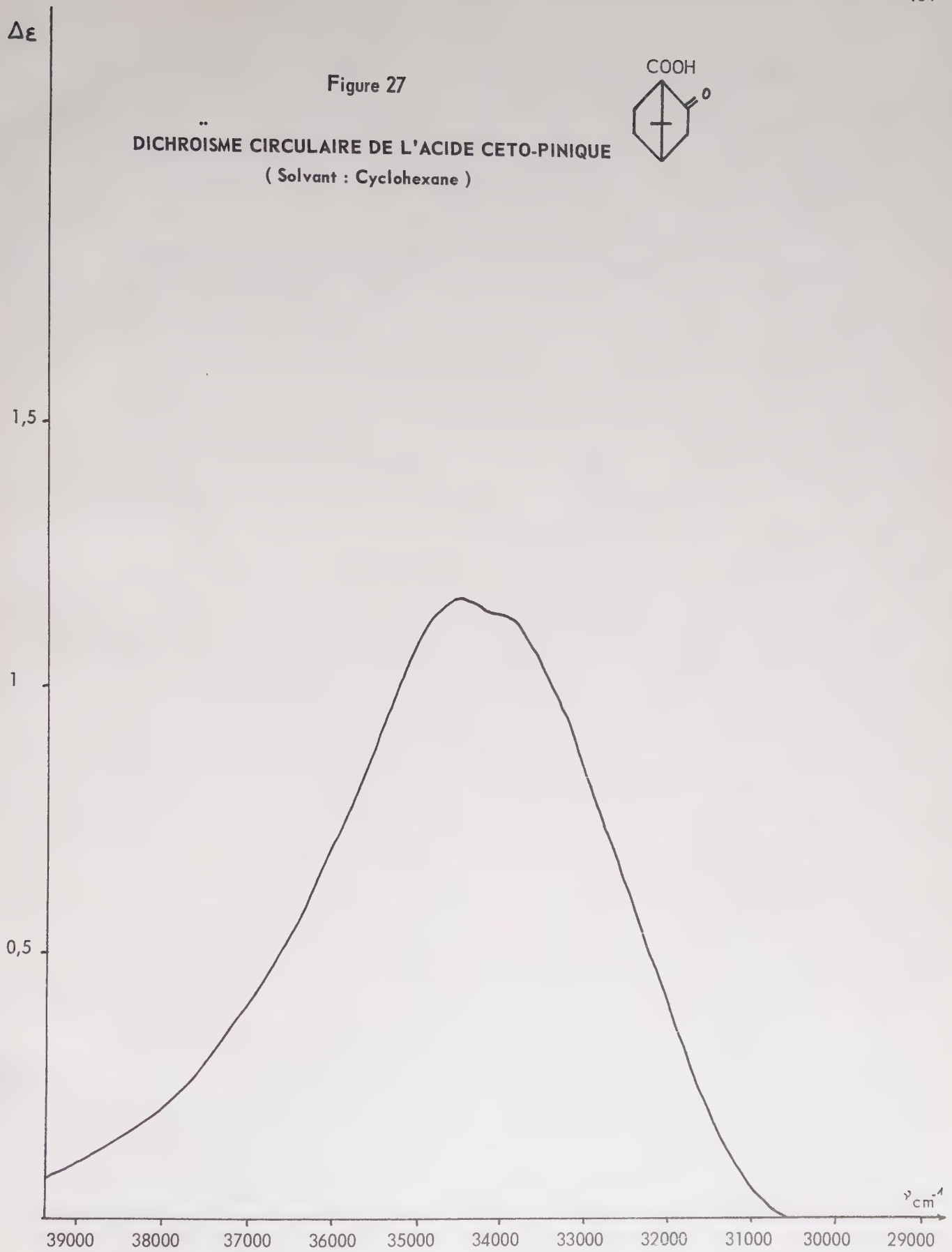
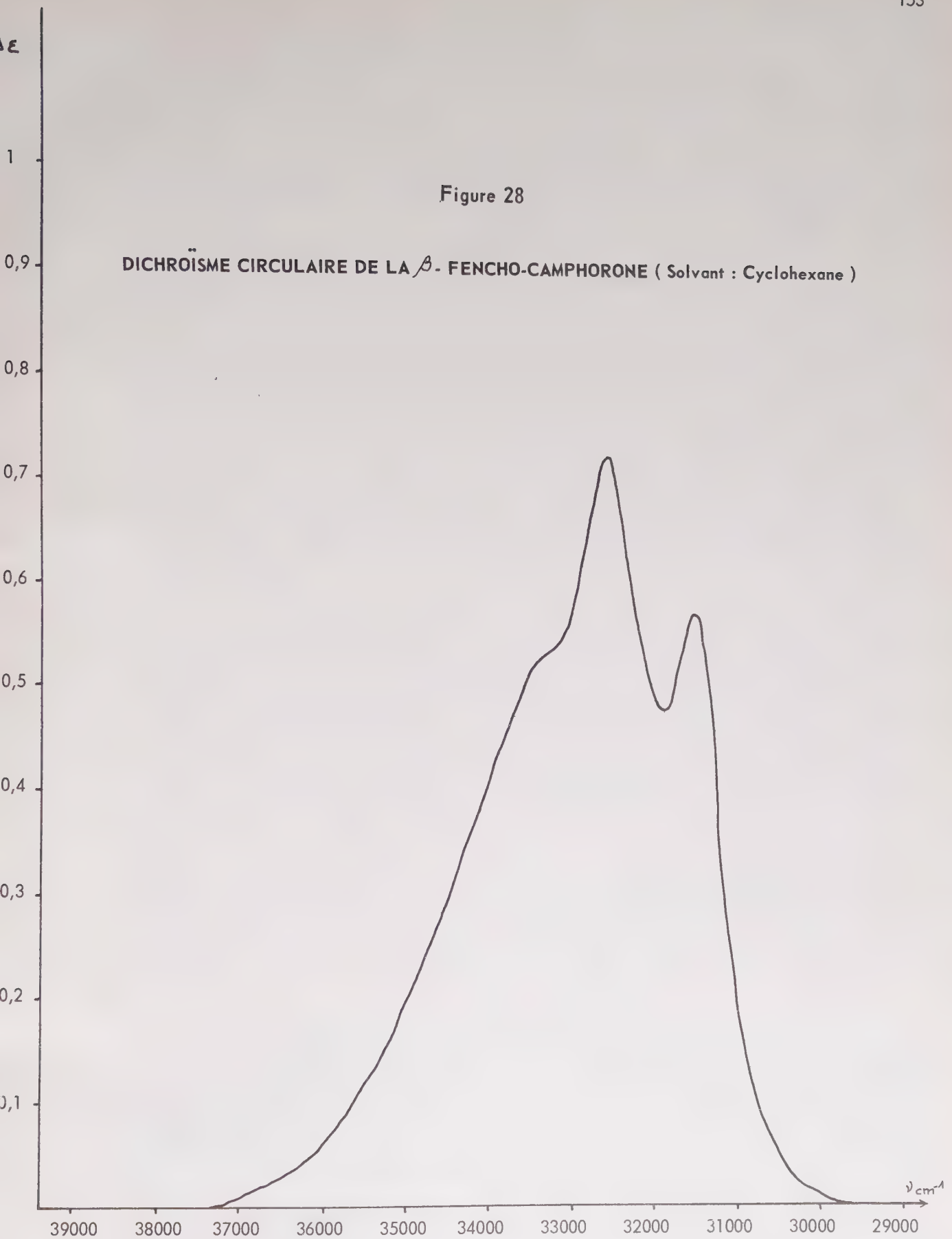


Figure 28

DICHROÏSME CIRCULAIRE DE LA β- FENCHO-CAMPHORONE (Solvant : Cyclohexane)



CONCLUSION

L'étude de l'activité optique des molécules a pris ces dernières années un essor considérable en tant qu'instrument analytique de recherche structurale ; avant de pouvoir bâtir un ensemble de relations mathématiques entre la forme de spectres observés et la structure des échantillons étudiés, il est nécessaire de posséder une connaissance complète de l'origine moléculaire de ce phénomène : les expressions fondamentales qui régissent les forces rotatoire et oscillatrice d'une transition spectrale sont tout d'abord établies au chapitre I dans le formalisme de la méthode matricielle de Dirac, donnant ainsi une base quantique complète à des formules obtenues jusqu'ici par des procédés semi-classiques. Il faut noter que l'ensemble de cette étude considère la molécule comme « libre », c'est-à-dire soumise uniquement au flux des photons incidents : on élimine donc, dans ce premier stade d'une recherche plus générale, l'analyse de l'effet des solvants, ce qui est expérimentalement réalisé par l'emploi de conditions opératoires adéquates.

En vue d'appliquer les relations ainsi obtenues au cas particulier des cétones à squelette hydrocarboné saturé, une analyse des structures vibrationnelle et rotationnelle observées nous a permis de préciser au chapitre II les progressions vibrationnelles responsables de la structure fine des spectres et de mettre en évidence le rôle que jouent, particulièrement en absorption, les vibrations non totalement symétriques du groupement carbonyle. La différence de finesse des spectres d'absorption et de dichroïsme circulaire s'explique notamment par le plus grand nombre de transitions qui y contribuent : la structure observée en absorption n'est due qu'à un groupement particulier favorable des bandes vibroniques, groupement que tout effet intramoléculaire est susceptible de détruire. Certains élargissements anormaux s'interprètent, d'autre part, comme étant dus à un phénomène de rotation gênée à l'intérieur des groupements substituants placés au voisinage du carbonyle.

La transition $n \longrightarrow \pi^*$ des cétones est normalement interdite, seule l'intervention de vibrations non totalement symétriques du chromophore venant lui conférer quelque intensité par « mélange » avec des transitions permises d'énergie plus haute ; l'analyse de la modification des orbitales moléculaires par le mouvement des noyaux, reprise au chapitre III, traduit quantitativement ces effets et permet d'isoler divers paramètres caractéristiques transportables de molécule en molécule, lorsqu'on peut considérer le chromophore étudié comme une entité structurale simplement perturbée par les substituants qui lui sont attachés.

L'application de ces méthodes à l'étude des bandes d'absorption et de dichroïsme circulaire des cétones vers 3000 Å conduit, après un bref rappel des orbitales mises en jeu dans la transition et un calcul des niveaux d'énergie par les procédés de la chimie quantique, à évaluer aux chapitres IV et V les forces rotatoires et oscillatrices en fonction d'intégrales de pénétration ou de perturbation immédiatement accessibles. Dans le cas du dichroïsme circulaire, notamment, il est possible de présenter une justification théorique de deux résultats empiriques, la règle de l'Octant et l'existence des courbes normalisées, et de construire effectivement la surface nodale de l'activité optique des cétones.

Les structures plus ou moins fines observées ne se caractérisent pas seulement par la force individuelle des bandes vibroniques composantes, mais aussi par la forme et l'espacement

de ces dernières ; assez paradoxalement, les molécules optiquement actives, dont les spectres de dichroïsme circulaire sont particulièrement aptes à la détermination des fréquences de vibration dans l'état excité, sont celles qui, par leur asymétrie même, se prêtent le plus mal à un calcul des modes normaux de vibration par les méthodes courantes. Aussi a-t-on surtout cherché à déterminer la forme des bandes vibroniques : après un bref rappel des propriétés du rotateur asymétrique, il a été possible de formuler quantitativement au chapitre VII les contours de bandes vibrationnelles observées par un spectrographe de moyenne résolution. Dans le cas des bandes vibroniques, le calcul est rendu compliqué par la variation des dimensions moléculaires entre les états électroniques initial et final de la transition, mais facilité en un sens par le faible pouvoir dispersif des instruments de routine dont disposent les chimistes organiciens ; il nous a conduit à l'élaboration du concept de « contour intrinsèque », dont l'emploi se prête à la mise en évidence expérimentale d'effets intramoléculaires encore mal connus, en particulier l'empêchement à la libre rotation de groupements substituants ou la non-rigidité de la structure moléculaire. Il est possible que cette interprétation mène, par l'emploi systématique des basses températures, à l'élucidation de phénomènes encore inexpliqués.

Le lecteur a pu constater au fil des chapitres combien l'étude d'un phénomène spectral aussi simplement schématisé qu'une progression vibronique requiert l'emploi des techniques les plus variées de la mécanique quantique et de la spectroscopie, pour être poussée jusque dans le détail. Sans prétendre à un savoir universel aujourd'hui utopique, le chercheur doit pouvoir connaître et maîtriser suffisamment les grandes méthodes scientifiques, ou tout au moins être capable de s'y adapter très rapidement ; il est, en effet, indispensable qu'il dispose de tout un arsenal d'instruments de recherche dont il pourra faire usage le cas échéant, sans toutefois se spécialiser trop profondément dans aucun : la connaissance des phénomènes moléculaires a progressé si loin dans certains domaines qu'elle permet aujourd'hui de s'attaquer à des problèmes qui nécessitent non plus d'être abordés sur un point particulier, mais de subir un assaut général dans toutes les directions, avant que la convergence de tous ces efforts vienne apporter l'illumination finale.

A cet égard, il est regrettable que l'absence de données de diffraction de rayons X en nombre suffisant ne nous ait pas permis de donner à l'aspect expérimental de notre étude (chapitre VI) une extension plus grande : il existe, bien sûr, dans le cas des terpènes, un travail à partir duquel nous avons pu, grâce à une certaine extrapolation, déterminer quantitativement certains paramètres semi-empiriques. Mais on ne dispose d'aucun document équivalent permettant d'asseoir sur une géométrie certaine des molécules l'explication des phénomènes observés ; le cas des cétones-stéroïdes est notamment très caractéristique : les modèles moléculaires utilisés couramment, du type Dreiding par exemple, sont absolument incapables de traduire complètement les effets de déformation que l'interaction des substituants introduit dans la structure des cycles. On en est alors réduit à échafauder une série d'hypothèses permettant chacune, si possible, de rendre compte d'une partie des faits observés ; l'exemple des céto-3-gem-diméthyl-4,4-stéroïdes, cité au chapitre VI, est typique à cet égard.

Cet aspect négatif des choses ne doit pourtant pas nous faire oublier combien le renouveau des études de dichroïsme circulaire a, malgré tout, approfondi nos connaissances de la structure moléculaire, en particulier des cétones. Il est dû, essentiellement, à la large supériorité de ce phénomène sur l'absorption ultraviolette simple, en tant qu'instrument analytique ; cette supériorité , comme on a pu le constater, possède une triple cause : tout d'abord le dichroïsme circulaire est sensible aux variations de l'environnement lointain du carbonyle et, qui plus est, sa formulation se prête à la construction de courbes normalisées. En outre, son mécanisme, quoiqu'il puisse paraître à première vue, est plus simple que celui de l'absorption : les spectres de D.C. sont en général basés sur une progression unique et la finesse de leur structure les rend susceptibles de signaler immédiatement des effets internes qui passeraient inaperçus sans cela. Le dichroïsme circulaire constitue donc un instrument analytique à la fois plus délié que l'absorption pure et disponible sur une gamme plus étendue.

Enfin, le troisième argument concerne l'effet de la température : les bandes d'absorption des cétones, rendues permises par l'intervention d'une vibration favorable de l'état excité, subissent une décroissance lente avec la température, ce qui rend difficile toute évaluation quantitative de l'organisation de la structure fine, puisque cette dernière requiert justement un affinement des bandes par refroidissement convenable. Au contraire, l'aire limitée par une bande vibronique de dichroïsme circulaire est indépendante de la température, en l'absence de tout phénomène perturbateur externe ; on peut donc évaluer quantitativement par ce moyen les forces rotatoires vibroniques individuelles et les formes de bandes correspondantes, et les relier immédiatement à la structure moléculaire. D'autre part, si la molécule étudiée présente certaines particularités remarquables, l'existence de plusieurs conformères ou l'interaction de certains groupements proches du carbonyle, l'examen des variations du spectre avec la température vient aussitôt le déceler et, en principe, en permettre une mesure.

Nous espérons que les diverses questions abordées par nous au cours de ce travail auront pu suffisamment laisser deviner au lecteur quelle foule de problèmes connexes se greffent autour du simple phénomène de transition spectrale, comme autant de pierres que l'étude ultérieure finira de rassembler en les illuminant.

BIBLIOGRAPHIE

(1) **L. Rosenfeld.** Z. f. Physik, **52,** 161 (1929)

(2) **E.U. Condon.** Rev. Mod. Phys. **9,** 432 (1937)

(3) **E.U. Condon, W. Altar, H. Eyring.** J. Chem. Phys., **5,** 753 (1937)

(4) **P.A.M. Dirac.** Quantum Mechanics, 4nd Edition, Oxford University Press (1958), p.136

(5) **P.A.M. Dirac.** ibid., pp. 172 à 175

(6) **W. Kuhn.** Stereochemie, Ed. Freudenberg, Deuticke, Leipzig (1933)

(7) **W. Kuhn.** Ann. Rev. Phys. Chem., **9,** 417 (1958)

(8) **W. Moffitt, A. Moscowitz.** J. Chem. Phys., **30,** 648 (1959)

(9) **S.F. Mason.** Quarterley Reviews, **17,** 20 (1963)

(10) **A. Moscowitz.** Adv. in Chem. Phys., **4,** Interscience Publishers, New York, 1962, p.67

(11) **V.R. Mc Donald, M. K. Brachman.** Rev. Mod. Phys., **28,** 393 (1956)

(12) **V. Henri, S.A. Schou.** Z. Physik, **49,** 774 (1928)

(13) **S.A. Schou.** J. Chim. Phys., **25,** 665 (1928)

(14) **S.A. Schou.** ibid. **26,** I (1929)

(15) **G. Herzberg,** Trans. Faraday Soc., **27,** 378 (1931)

(16) **H.G. Dieke, G.B. Kistiakowsky.** Phys. Rev., **45,** 4 (1934)

(17) **J.C.D. Brand.** J. Chem. Soc., 858 (1956)

(18) **I.C. Hisatsune, D.F. Eggers.** J. Chem. Phys., **23,** 487 (1955)

(19) **J.A. Pople, J.W. Sidman.** J. Chem. Phys., **27,** 1270 (1957)

(20) **J.W. Sidman.** Chem. Revs., **58,** 689 (1958)

(21) **J.H. Callomon, K.K. Innes.** J. Mol. Spectroscopy, **10,** 166 (1963)

(22) **E.F. Worden.** Spectrochimica Acta, **22,** 21 (1966)

(23) **V.R. Rao, I. A. Rao.** Indian J. Phys., **28,** 491 (1954)

(24) **K.K. Innes, L.E. Giddings.** J. Mol. Spectroscopy, **7,** 345 (1961)

(25) **R.W. Kilb, C.C. Lin, E.B. Wilson.** J. Chem, Phys., **26,** 1695 (1957)

(26) **W.A. Noyes, A.B.F. Duncan, W.M. Manning.** J. Chem. Phys., **2,** 717 (1934)

(27) **W.E. Moffitt.** J. Chem. Phys., **22,** 320 (1954)

(28) **W.R. Moffitt.** **ibid.** 22, 1820 (1954)

(29) **M. Born, R. Oppenheimer.** Ann. Phys. Leipzig, **84,** 457 (1927)

(30) **A.D. Liehr.** Ann. Phys. Leipzig, **I,** 221 (1957)

(31) **G. Herzberg, E. Teller.** Z. Phys. Chem., **B21,** 410 (1933)

(32) **W.E. Moffitt, A.D. Liehr.** Phys. Rev., **106,** 1195 (1957)

(33) **H. Hellmann.** Einführung in die Quantenchemie, Verlag Deuticke, Leipzig (1937)

(34) **R.P. Feynmann.** Phys. Rev., **56,** 340 (1939)

(35) **A.D. Liehr.** Trans. Faraday Soc., **53,** 1533 (1957)

(36) **A.D. Liehr.** Canad. J. Phys., **35,** 1123 (1957)
(37) **E.B. Wilson, J.C. Decius, P.C.Cross.** Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New-York (1955)
(38) **G. Herzberg.** Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand C° , New-York (1955)
(39) Voir par exemple **P.A. Fraser, W.R. Jarmain.** Proc. Phys. Soc., **A66,** 1145,1153 (1953)
(40) **O.G. Holmes, D.S. McClure.** J. Chem. Phys., **26,** 1686 (1957)
(41) **W.J. Kauzmann, J.E. Walter, H. Eyring.** Chem. Revs. **26,** 339 (1940)
(42) **H. McConnell.** J. Chem. Phys., **20,** 700 (1952)
(43) **V.G. Krishna, L. Goodman.** J. Chem. Phys., **33,** 381 (1960)
(44) **V.G. Krishna, L. Goodman.** J. Am. Chem. Soc., **83,** 2042 (1961)
(45) **J.M. Parks, R.G. Parr.** J. Chem. Phys., **32,** 1657 (1960)
(46) **T. Anno, A. Sado.** J. Chem. Phys., **26,** 1759 (1957)
(47) **J.W. Sidman.** J. Chem. Phys., **27,** 429 (1957)
(48) **M. Sender, G. Berthier.** J. Chim. Phys., **55,** 384 (1958)
(49) **T. Anno, A. Sado.** J. Chem. Phys., **32,** 1611 (1960)
(50) **H.A. Skinner, H.O. Pritchard.** Trans. Fraday Soc., **49,** 1254 (1953)
(51) **H. Kon.** Bull. Chem. Soc. Japan, **28,** 275 (1955)
(52) **T. Anno, I. Matubara, A. Sado.** Bull. Chem.Soc. Japan, **30,** 168 (1957)
(53) **H.J. Kopineck.** Z. Naturforsch., **5A,** 420 (1950)
(54) **R.M. Badger.** J. Chem. Phys., **2,** 128 (1934)
(55) **R.M. Badger** ibid. **3,** 710 (1935)
(56) **P.L. Goodfriend, F.W. Birss, A.B.F. Duncan.** Rev. Mod. Phys., **32,** 307 (1960)
(57) **J.M. Foster, S.F. Boys.** ibid. **32,** 303 (1960)
(58) **W.E. Moffitt.** Proc. Roy. Soc. (London) **A200,** 409 (1950)
(59) **L.E. Giddings, K.K. Innes.** J. Mol. Spectroscopy, **6,** 528 (1961)
(60) **S.F. Mason.** Mol. Phys., **5,** 343 (1962)
(61) **A. Moscowitz.** Ph. D. thesis, Harvard University (1958)
(62) **M. V. Vol'khenstein, M.P. Kruchek.** Optics and Spectroscopy, **9,** 243 (1960)
(63) **L. Velluz, M. Legrand.** Angewandte Chemie, **73,** 603-611 (1961)
(64) **L. Velluz, M. Legrand, M. Grosjean.** Optical Circular Dichroism, Verlag Chemie GmbH, et Academic Press, New-York (1965)
(65) **A. Lacam, R. Viennet.** Bull. Soc. Chim. France, **1961,** 1974
(66) **O. Weigang.** J. Chem. Phys., **42,** 2244 (1965)
(67) **G. Ourisson.** Communication personnelle.
(68) **J.M. Hollas.** Spectrochimica Acta, **22,** 81 (1966)
(69) **G.W. King, R.M. Hainer, P.C. Cross.** J. Chem. Phys., **11,** 27 (1943)
(70) **P.C. Cross, R.M. Hainer, G.W. King** ibid. **12,** 210 (1944)
(71) **R. Prat.** Thèse de 3ème cycle, juillet 1958, Bordeaux, France
(72) **H.P. Gervais.** J. Chim. Phys. (en préparation)
(73) **G.W. King.** J. Chem. Phys., **15,** 820 (1947)

(74) **R.M. Hainer, P.C. Cross, G.W. King.** J. Chem. Phys., **17**, 826 (1949)
(75) **G. Erlandsson.** Archiv för Physik, **10** , 65 (1955)
(76) **R.H. Schwendeman, V.W. Laurie.** Tables of line strengths, Pergamon Press, Paris
(77) **H.C. Allen, P.C. Cross.** Molecular Vibrotors, Wiley, New-York (1963)
(78) **E.K. Gora.** J. Mol. Spectroscopy, **2**, 259 (1958)
(79) **D.R. Lide.** J. Chem.Phys., **20**, 1761 (1952)
(80) **J.E. Parkin.** J. Mol. Spectroscopy, **15**, 483 (1965)
(81) **S.L. Gerhard, D.M. Dennison.** Phys. Rev., **43**, 197 (1933)
(82) **R.M. Badger, L.R. Zumwalt.** J. Chem. Phys., **6**, 711 (1938)
(83) **S.R. Polo.** Canad. J. Phys., **35**, 880 (1957)
(84) **E.H. Wiebenga, J.C. Krom.** Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **65**, 663 (1946)
(85) **H.P. Gervais.** Diplôme d'Etudes Supérieures, 1959, Paris.
(86) **E. Gorin, W.J. Kauzmann, J. Walter,** J. Chem. Phys., **7**, 327 (1939)
(87) **E. Gorin, J. Walter, H. Eyring** ibid. **6**, 824 (1938)
(88) **A.D. Liehr.** Z. Naturforsch., **13a**, 311 (1958)
(89) **A. Chabaud, M. Fétizon, M. Golfier.** Bull. Soc. Chim. France, 252 (1966)
(90) **A. Rassat.** Thèse d'Etat, 1961, Paris
(91) **H.P. Gervais, A. Rassat.** Bull. Soc. Chim. France, 743 (1961)
(92) **A. Moscowitz, K.M. Wellman, C. Djerassi.** Proc. Natl. Acad. Sci. US., **50**, 799 (1963)
(93) **J.M. Lehn, J. Levisalles, G. Ourisson.** Bull. Soc. Chim. France, 1096 (1963)
(94) **P. Witz, H. Hermann, J.M. Lehn, G. Ourisson.** ibid. 1101 (1963)
(95) **J.M. Lehn, G. Ourisson.** ibid. , 1113 (1963)
(96) **A.C. Albrecht.** J. Chem. Phys., **33**, 156 (1960)
(97) **A.D. Liehr, C.J. Ballhausen.** Phys. Rev., **106**, 1161 (1957)
(98) **J.A. Schellman, P. Oriel.** J. Chem. Phys., **37**, 2114 (1962)
(99) **D.P. Craig, E.A. Magnusson.** J. Chem. Soc., 4895 (1956)
(100) **D.P. Craig, T. Thirunamachandran.** J. Chem. Phys., **43**, 4183 (1965)

TABLE DE MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

Chapitre I : INTERACTION D'UNE MOLECULE LIBRE AVEC UNE ONDE ELECTROMAGNETIQUE 3

I - Une assemblée de bosons 4
II - Application aux photons 11
III - Origine moléculaire de l'activité optique 17

Chapitre II : PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DU CARBONYLE VERS 3000 Å 25

I - Le spectre d'absorption ultraviolette du formaldéhyde 25
II - Le spectre de l'acétaldéhyde 32
III - Le spectre d'absorption ultraviolette de l'acétone 32

Chapitre III : PERTURBATIONS VIBRONIQUES 61

I - Généralités 62
II - Méthode de perturbation 64
III - Intensités spectrales 66

Chapitre IV : TRANSITION $n \longrightarrow \pi^*$ DU CARBONYLE VERS 3000 Å - ASPECT THEORIQUE DE L'ABSORPTION ULTRAVIOLETTE 71

I - Etats électroniques du groupement carbonyle 71
II - Perturbations vibroniques dans le carbonyle substitué 79
III - Moment de transition 87
IV - Force de transition 88

Chapitre V : LE DICHROÏSME CIRCULAIRE DU CARBONYLE ASYMETRIQUEMENT SUBSTITUE - ETUDE THEORIQUE 91

I - Etats vibroniques (n, π^*) du carbonyle 91
II - Calcul de la force rotatoire d'une bande de structure fine 95
III - Conséquences 98

Chapitre VI : QUELQUES PARAMETRES NUMERIQUES 103

I - La géométrie moléculaire en série terpénique 103
II - Les termes de perturbation 105
III - Remarques finales 108

Chapitre VII : LA FINESSE DES BANDES VIBRONIQUES ET L'EFFET DES BASSES TEMPERATURES 115

I - Le rotateur asymétrique 116
II - Contours de bandes vibrationnelles 119
III - Contours de bandes vibroniques 125

CONCLUSION 155

BIBLIOGRAPHIE 159

Deuxième thèse

Propositions données par la Faculté

STRUCTURE ELECTRONIQUE DES SULFONES